UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y FLUIDOS

DISEÑO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RESIDUOS SÓLIDOS MEDIANTE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA

Trabajo de Fin de Grado

Grado de Ingeniería en Tecnologías Industriales

AUTOR: Víctor Florindo Moncada

TUTOR: Javier Villa Briongos

Agradecimientos

Estos cuatro años en la universidad me han enseñado que no hay nada imposible y que, si quieres algo, tienes que luchar por ello. Son muchas las personas que me han apoyado estos años, animándome una y otra vez para que pudiese lograr el objetivo que me había propuesto al entrar en la universidad: convertirme en Ingeniero Industrial.

Estas personas, son las que me han ayudado a alcanzar la meta que me había propuesto. Sin su ayuda, probablemente el camino habría sido mucho más complicado. Por ello, quería dedicarles estos agradecimientos, para que sepan lo importantes que son en mi vida.

Primero quiero dar las gracias a mi familia por haberme dado la oportunidad de estudiar esta carrera. Ahora que ya la he terminado, es cuando realmente me doy cuenta del apoyo que me habéis estado dando estos cuatro años.

También quería dar las gracias a una persona a la que conocí prácticamente cuando empecé la carrera. Desde entonces, me ha hecho tan feliz que no me he vuelto a separar de ella. Tu incondicional apoyo durante estos años, junto con la ayuda que me has dado cuando lo necesitaba, han sido fundamentales. Siempre pensaré que el haberte conocido me ha convertido en mejor persona.

Por último, no puedo olvidarme de mi tutor Javier, la persona que me ha guiado en la realización de este proyecto. Gracias por haberme ayudado cuando lo necesitaba.

De verdad que muchas gracias a todos por vuestro granito de arena.

Resumen

En los últimos años, el aumento de la formación de lixiviados en los vertederos ha propiciado que estos se hayan convertido en un problema a escala mundial. La necesidad de desarrollar tratamientos eficaces y sostenibles para su eliminación, es uno de los principales temas que se están investigando en la actualidad.

El presente proyecto, se centra en la problemática causada por estas aguas altamente contaminadas. A modo de introducción, se explican cuáles son los principales factores que potencian la aparición de los lixiviados, así como qué tecnologías convencionales han resultado ser las más eficientes para llevar a cabo su tratamiento. A continuación, se presentan los procesos de oxidación avanzada (AOPs) como una alternativa a tener muy en cuenta cuando se trabaja con estas aguas tan tóxicas. También se trata el tema de la gestión de los residuos sólidos, pues su acumulación en los vertederos ha resultado ser la principal causa de la formación de lixiviados. Como consecuencia de su formación y posterior almacenamiento en vertederos, también se comenta cuál es la legislación aplicable con los lixiviados. Además, se destacan cuáles son sus efectos en el medio ambiente.

Para demostrar cómo de peligrosos son los contaminantes presentes en la composición de los lixiviados, se lleva a cabo la caracterización de una serie de muestras de lixiviado tomadas en dos vertederos distintos. Tras analizar las muestras de ambos, se llega a la conclusión de que la mejor solución es llevar a cabo, primero, un pretratamiento biológico y, después, un tratamiento físico-químico, como la fotocatálisis heterogénea. Una vez seleccionado el tratamiento, se realiza el diseño del reactor fotocatalítico, que utilizará luz ultravioleta para eliminar los contaminantes presentes en el lixiviado. Finalmente se realiza un estudio económico para estudiar la viabilidad del proyecto.

Índice general

Índice de figuras

Índice de tablas

Capítulo 1

Introducción

Índice

1.1. Presentar la problemática del tratamiento de lixiviados y la necesidad de tratamientos sostenibles

Uno de los principales problemas mundiales que se están tratando en la actualidad, es la disposición final de los residuos sólidos. A día de hoy, la opción preferida para su almacenamiento, continúan siendo los vertederos abiertos. Sin embargo, el empleo de este tipo de almacenamiento está ligado a un fuerte impacto medioambiental, ya que para poder construirlo son necesarias grandes superficies de terreno, lo que afecta a la flora y a la fauna.

La presencia de residuos sólidos en estos sistemas de deposición puede formar lixiviados, que se definen como líquidos muy contaminados, formados como consecuencia de la penetración del agua a través de la masa de residuos y por la propia descomposición de estos. La formación de estos líquidos tóxicos constituye el principal inconveniente del proceso de acumulación de residuos sólidos en vertederos abiertos. Cabe mencionar que hay una serie de factores que influyen en el impacto ambiental producido por los lixiviados:

- **Precipitación de lluvias.** Cuando el agua de lluvia percola a través de los residuos sólidos municipales, disuelve componentes orgánicos e inorgánicos que producen los lixiviados contaminados [1]. Los vertederos están diseñados con el objetivo de ser capaces de retener estos residuos. Sin embargo, en épocas lluviosas la cantidad de lixiviados aumenta, lo que provoca que en ciertas ocasiones los vertederos tengan dificultades para evitar la contaminación de suelos y acuíferos. Será necesario construir estos depósitos de almacenamiento con unas dimensiones que permitan garantizar la retención de lixiviados en caso de lluvias abundantes [2].

- **Ubicación del vertedero.** La situación geográfica del vertedero es un aspecto a tener muy en cuenta. Un vertedero tendrá mayor probabilidad de verter sus contaminantes químicos en cursos de agua que se encuentren próximos al mismo. Luego la proximidad del vertedero a las aguas superficiales será un factor a tener muy en cuenta.

- **Contaminación de aguas.** En el agua de los arroyos, los contaminantes transportados a través de los lixiviados suelen dispersarse. Pero en algunas ocasiones, una parte de los contaminantes puede ser adsorbida por los sedimentos [1]. La contaminación del agua subterránea como consecuencia de la filtración de lixiviados demuestra que este tipo de residuos es capaz de afectar tanto al ambiente como a las poblaciones humanas.

- **Composición y volumen de lixiviados.** Vendrán determinados por una serie de factores como las características hidrológicas del terreno (porosidad del suelo y compactación), la cantidad y calidad de los residuos, la climatología de la región, así como por el nivel de vida de la población que esté próxima al vertedero [1].

Debido a que existen numerosos compuestos que pueden estar presentes en los lixiviados, a la hora de analizar su composición será necesario seleccionar una serie de parámetros representativos de su caracterización.

FÍSICOS	**QUÍMICOS**		**BIOLÓGICOS**
	Constituyentes orgánicos	Constituyentes inorgánicos	
pH	Demanda química de oxígeno (DQO)	Sólidos	Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
Conductividad	Carbono orgánico total	Alcalinidad	Bacterias coliformes
Potencial redox	Químicos orgánicos	N-Amoniaco	
Color	Nitrógeno orgánico	N-Nitrato	
Turbidez	Fenoles	N-Nitrito	
Temperatura	Ácidos volátiles	Fosfatos	
Olor	Taninos, ligninas	Sulfatos	
	Grupos funcionales orgánicos	Cloruros	
	Hidrocarburos clorados	Sodio	
		Potasio	
		Calcio	
		Magnesio	
		Dureza	
		Metales pesados	
		Arsenio	
		Cianuro	
		Flúor	
		Selenio	

Tabla 1.1: Parámetros de muestreo de los lixiviados [3].

La relación entre la demanda biológica de oxígeno en cinco días y la demanda química de oxígeno (DBO_5/DQO), indicará el grado de biodegradabilidad del

lixiviado. Como se puede observar en la tabla 1.2, esta proporción disminuye rápidamente con el envejecimiento de los vertederos [4].

También es necesario mencionar que la antigüedad del vertedero va a condicionar la composición del lixiviado [5]. Este factor tiene bastante importancia como se muestra en la tabla 1.2. En esta, se presentan tres tipos de lixiviado en función de la antigüedad del vertedero en el que se encuentran.

	Joven	**Intermedio**	**Viejo**
Edad (años)	<5	5-10	<10
pH	6.5	6.5-7.5	<7.5
DQO (mg O_2/L)	>10000	4000-10000	<4000
DBO_5/DQO	>0.3	0.1-0.3	<0.1
Compuestos orgánicos	80 % ácidos grasos volátiles (VFA)	5-30 % VFA + ácidos húmicos y fúlvicos	Ácidos húmicos y fúlvicos
Metales pesados	Bajo-medio		Bajo
Biodegradabilidad	Alta	Media	Baja

Tabla 1.2: Comparativa entre los valores de los parámetros de los lixiviados, en función de la edad del vertedero [4].

Se observa que el vertedero con una antigüedad inferior a 5 años, se encuentra en la fase más temprana de la vida de un vertedero. Existen grandes cantidades de ácidos grasos volátiles como consecuencia de la fermentación anaeróbica producida por las bacterias fermentativas [6]. En esta fase, existe lixiviado joven, ya que DBO_5/DQO >0.3. Este lixiviado se caracteriza por la presencia de ácidos grasos volátiles, alcoholes, amonio y altos niveles de iones inorgánicos con bajo pH [2].

También se aprecia que en el vertedero con una antigüedad comprendida entre 5 y 10 años, aparece una nueva fase caracterizada por un menor contenido en ácidos grasos volátiles, ya que estos empiezan a producir metano y dióxido de carbono. Poco a poco la fracción orgánica en el lixiviado se vuelve dominada por compuestos refractarios, como pueden ser las sustancias húmicas [4]. El grado de biodegradabilidad del lixiviado en este tipo de vertederos no es ni muy alto ni muy bajo, ya que tenemos que 0.1 <DBO_5/DQO <0.3 (lixiviado medio).

Por último, los vertederos con una antigüedad superior a los 10 años son los que contienen lixiviados con el grado de biodegradabilidad más bajo. Prácticamente el contenido en ácidos grasos volátiles es nulo, por lo que la fracción orgánica en el lixiviado estará dominada por completo por compuestos refractarios no biodegradables [7]. En este caso se tiene un lixiviado viejo ya que DBO_5/DQO <0.1.

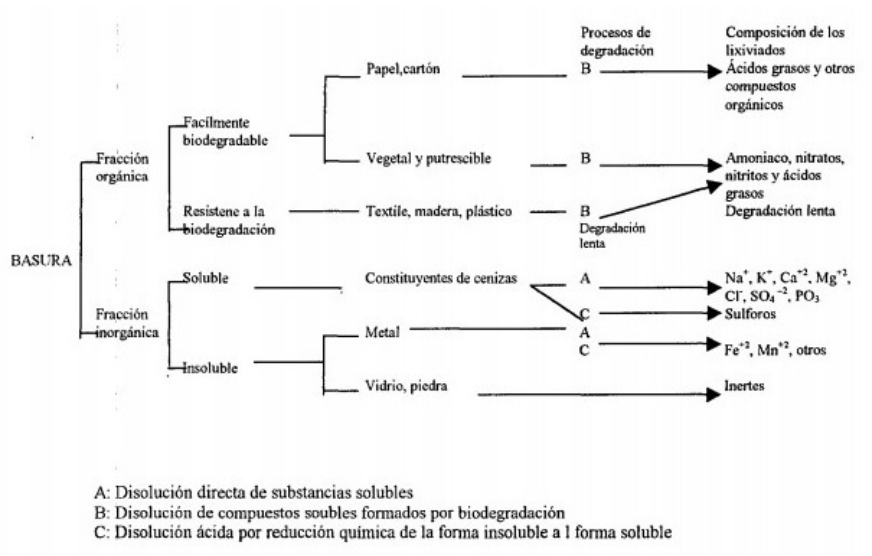


Figura 1.1: Factores que afectan a la composición del lixiviado [8]

Pero uno de los factores que más influencia tiene en la composición del lixiviado es la naturaleza del propio residuo. Como es evidente, todos los contaminantes presentes en el lixiviado proceden de los residuos almacenados en el vertedero [2]. En el caso de los residuos sólidos urbanos, los contaminantes aportados por las basuras domésticas se recogen en la figura 1.1.

Por un lado, en medios principalmente urbanos existe una gran cantidad de residuos contaminantes que proceden únicamente de la basura doméstica. Cabe destacar que en esta figura no se está teniendo en cuenta la contaminación presente en las ciudades procedente de la actividad industrial. Por otro lado, si el estudio se centrase en el medio rural, se apreciaría que los principales vertidos de origen agrícola proceden de los residuos ganaderos [1]. Sin embargo, este proyecto únicamente se centra en los residuos sólidos urbanos, al ser estos los más abundantes en los vertederos municipales. Esta figura, muestra una vez más lo compleja que puede llegar a ser la composición de los lixiviados debido a la gran variedad de contaminantes presentes en los mismos. Sin embargo, es posible dividir en cuatro grupos los distintos tipos de contaminantes presentes en los lixiviados [9], tal y como se muestra en la tabla 1.3.

Composición típica de lixiviados de residuos sólidos urbanos

Materia orgánica disuelta

La materia orgánica disuelta presente en lixiviados, se cuantifica mediante una serie de parámetros:

- Demanda química de oxígeno (DQO). Es un parámetro que determina la cantidad de oxígeno necesario para llevar a cabo la oxidación de los compuestos químicos contenidos en una muestra de agua [10].
- Demanda biológica de oxígeno (DBO). Es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación de la materia orgánica del agua, mediante procesos biológicos anaerobios [10]. Se denota DBO_5 cuando nos referimos a la cantidad de oxígeno consumido en cinco días.
- Carbono orgánico total (TOC). Es uno de los parámetros globalizadores del contenido orgánico [10].
- Compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Estos compuestos son indicadores de contaminación por vertido industrial [10]. Dentro de este grupo destacan los ácidos grasos volátiles, los cuales se acumulan durante la fase ácida de la estabilización de residuos en el vertedero [11].
- Compuestos orgánicos refractarios. Estos se caracterizan por no ser biodegradables, lo que significa que van a ser necesarios tratamientos más potentes y efectivos para poder eliminarlos. Uno de los compuestos refractarios que más problemas causa a la hora de tratar un lixiviado son las sustancias húmicas, que son una mezcla natural de compuestos orgánicos no biodegradables.

Macrocompuestos inorgánicos

Las fuentes de constituyentes inorgánicos metálicos y no metálicos, presentes en lixiviados, derivan de las adiciones resultantes del uso doméstico. La concentración de los macrocompuestos inorgánicos presentes en el lixiviado, depende de su estabilidad. Los macrocompuestos inorgánicos presentes en la mayoría de lixiviados son: calcio, magnesio, sodio, potasio, amonio, hierro, manganeso, cloruro, sulfato y bicarbonato [12].

Metales pesados

Los metales pesados son, en algunos casos, fundamentales para el desarrollo y el crecimiento de las plantas y microorganismos de los sistemas biológicos de tratamiento de aguas. Sin embargo, la presencia de estos metales en cantidades excesivas hará que se vuelvan tóxicos, afectando negativamente a la calidad del medio ambiente. Algunos de los metales pesados encontrados en lixiviados son cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel y zinc. El zinc, el cobre y el níquel son los metales que más contribuyen a acrecentar las cifras de elementos pesados, siendo el zinc el metal usado como referencia de toxicidad [13].

Compuestos orgánicos xenobióticos (XOCs)

Este tipo de compuestos tiene su origen en los productos químicos domésticos e industriales en concentraciones relativamente bajas. Dentro de este grupo encontramos [13]:

- Hidrocarburos aromáticos. Existe una gran variedad de hidrocarburos aromáticos presentes en lixiviados. El principal problema que presentan estos compuestos es que son cancerígenos incluso a niveles relativamente bajos.
- Fenoles. Las dos fuentes principales de estos compuestos son las descargas industrias y los vertederos, por este motivo están presentes en los lixiviados. A niveles elevados, pueden tener efectos perjudiciales en la salud humana.
- Alifáticos clorados. Son compuestos potencialmente cancerígenos.
- Pesticidas. Mucho de los compuestos de este grupo son tóxicos y cancerígenos.
- Plastificantes.

Tabla 1.3: Composición de los lixiviados [4].

Compuestos orgánicos xenobióticos observados en lixiviados							
Hidrocarburos aromáticos	**Hidrocarburos halogenados**	**Ftalatos**	**Fenoles**	**Alquilfenoles**	**Pesticidas**	**Sulfonatos aromáticos**	**Otros**
Benceno (0.2-1630)	Clorobenceno (0.1-110)	Monometil ftalato (1)	Fenol (0.6-1200)	Nonilfenol (6.3-7)	Antracina (0.16)	Naftaleno-1-sulfonato (506-616)	Acetona (6-4400)
Tolueno (1-12300)	1,2-Diclorobenceno (0.1-32)	Dimetil ftalato (0.1-7.7)	Etilfenoles (<300)	Nonilfenolmono-carboxilato (0.5-3)	Bentazon (0.3-40)	Naftaleno-2-sulfonato (1143-1188)	Metiletilquetona (110-6600)
Xilenos (0.8-3500)	1,3-Diclorobenceno (5.4-19)	Dietil ftalato (0.1-660)	Cresoles (1-2100)		Glifosato (1.7-2.7)	Naftaleno-1,5-disulfonato (<2.5-51)	Metil-isobutilquetona (1.1-176)
Etilbenceno (0.22329)	1,4-Diclorobenceno (0.1-16)	Metil-etil ftalato (2-340)	Bisfenol A (200-240)		Lindano (0.025-0.95)	Naftaleno-1,6-disulfonato (366-397)	MTBE (0.8-35)
Trimetilbenceno (0.3-250)	1,2,3-Triclorobenceno (1)	Mono-(2-etilhexil) ftalato (4-14)	3,5-Dimetilfenol (0.7-27.3)		Mecoprop (0.38-150)	Naftaleno-2,7-disulfonato (129-145)	
n-Propilbenceno (0.3-16)	1,2,4-Triclorobenceno (4.3)	Di-(2-etilhexil) ftalato (0.6-235.9)	2,5-Dimetilfenol (0.4-4.5)		MCPA (0.2-9.1)	2-aminonaftaleno-4,8-disulfonato (73-109)	
t-Butilbenceno (2.1-21)	Hexaclorobenceno (0.025-10)	Mono-butilftalato (4-16)	2,4-Dimetilfenol (0.1-12.5)		Simazina (2.3)	p-toluenosulfonato (704-1084)	
o-Etiltolueno (0.5-46)	1,2-Dicloroetano (<6)	Di-n-butilftalato (0.1-70)	3,4-Dimetilfenol (0.03-10.4)				
m-Etiltolueno (0.3-21)	1,1,1-Tricloroetano (0.01-3810)	Di-isobutilftalato (3-6)	2,6-Dimetilfenol (0.3-1.9)				
p-Etiltolueno (0.2-10)	1,1,2-Tricloroetano (2.5-16)	Mono-bencilftalato (6-16)	2/3-Clorofenol (0.03-1.6)				
Naftaleno (0.1-260)	1,1,2,2-Tetracloroetano (1)	Butilbencil ftalato (0.2-8)	4-Clorofenol (0.2-1.3)				
	Trans-1,2-Dicloroetileno (1.6-6582)	Dioctilftalato (1-6)	4-cloro-m-cresol (1.2-10.2)				
	Cis-1,2-Dicloroetileno (1.4-470)	Ácido ftálico (2-14000)	3,5-Di-clorofenol (0.08-0.63)				
	Tricloroetileno (0.05-750)		2,3,4,6-Tetracloforenol (0.079-3)				
	Tetracloroetileno (0.01-250)						
	Diclorometano (1.0-827)						
	Triclorometano (1.0-7)						

Tabla 1.4: Compuestos orgánicos xenobióticos observados en lixiviados [13].

La tabla 1.4 muestra cómo es la composición de los lixiviados. Como se puede observar, esta composición es bastante compleja debido a la gran variedad de compuestos presentes en la misma. Es necesario tener en cuenta cómo es la distribución de tamaños de estos compuestos en el lixiviado, ya que el tratamiento del mismo dependerá de la forma en la que se encuentren sus productos contaminantes. En el lixiviado podemos distinguir:

- **Sustancias disueltas.** En este grupo se encuentra, por ejemplo, la materia orgánica disuelta del lixiviado.

- **Partículas coloidales.** En este grupo se encuentran partículas muy pequeñas, que son fácilmente degradables y que cuentan con una gran capacidad de absorción [14]. En ciertas investigaciones de lixiviados, se encontró una fracción significativa de zinc, plomo y cromo en la forma de partículas coloidales [15].

- **Sólidos en suspensión.** Este grupo engloba las partículas flotantes, como trozos de vegetales, animales, basuras... y aquellas otras que también sean visibles a simple vista. Estas partículas tienen posibilidades de ser eliminadas del lixiviado por medios físicos [14].

En el lixiviado inicial, la presencia de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas, partículas coloidales y en suspensión, es bastante significativa. Por ello, este se somete a varios pretratamientos con el objetivo de disminuir la contaminación provocada por las mismas [16].

En las tablas 1.5 y 1.6, se exponen algunos de los problemas causados por la presencia de lixiviados de residuos sólidos en las aguas, los parámetros afectados y el efecto producido.

Problemas	
Condiciones sépticas	*Obstrucción de acuíferos*
Problemas de olor y gusto	*Problemas para uso doméstico y riego*
Elevado contenido de sólidos disueltos	*Inutilidad para usos recreativos*
Presencia de floculados	*Coloración de herrumbre*
Toxicidad para el medio ambiente	*Limitación en las previsiones de riego*

Tabla 1.5: Problemas causados por la presencia de lixiviados [1].

Parámetros afectados	**Efecto producido**
DBO	*Agotamiento del oxígeno*
Reducción o aumento en el pH	*Incremento de toxicidad* *Precipitación de metales*
Nitrógeno	*Incremento de toxicidad* *Aparición de algas*
Metales	*Incremento de toxicidad*
Materia orgánica	*Incremento de toxicidad*
Amonio	*Ambiente reductor*
Sólidos totales	*Obstrucción de acuíferos*
Calcio	*Incremento en la dureza*
Magnesio	*Incremento en la dureza*
Selenio	*Toxicidad*

Tabla 1.6: Parámetros afectados y efectos producidos por la presencia de lixiviados [1].

Como se puede ver, los problemas originados debido a la presencia de lixiviados en las aguas son bastante numerosos. Por ello, es necesario llevar a cabo numerosos tratamientos en las aguas. Uno de los retos presentes en la actualidad, consiste en gestionar un sistema adecuado de tratamiento de aguas que hayan sido contaminadas por la acción de los compuestos orgánicos refractarios de los lixiviados. Pero lo más importante de esto es que dicho sistema de tratamiento sea sostenible. El término sostenibilidad hace referencia al mantenimiento del estado actual de bienestar, que está estrechamente relacionado con el medio ambiente [17].

A la hora de diseñar un sistema, es de vital importancia pensar previamente en el impacto que este podría ocasionar en el ecosistema. Por ello, es necesario tener en cuenta factores como el posible agotamiento de los recursos, el manejo de residuos, el reciclaje o la conservación de la biodiversidad antes de realizar el diseño. El principal objetivo a la hora de diseñar un sistema de tratamiento de aguas es eliminar los contaminantes presentes en el agua, los cuales son perjudiciales para la salud humana. Esta supresión de patógenos se debe hacer tratando de contaminar lo menos posible el medio ambiente, ya que no sería lógico descontaminar el agua poniendo en riesgo la calidad del aire presente en la atmósfera como consecuencia de la emisión de productos químicos tóxicos al ambiente, los cuales se habrían usado previamente para obtener un agua limpia y adecuada para el consumo. Por ello, surge la necesidad de realizar nuevos diseños capaces de tratar el agua de una forma sostenible haciendo uso de las energías renovables.

1.2. Presentar el problema y tecnologías de tratamiento de lixiviados presentes en aguas ventajas e inconvenientes del proceso

Los sistemas de disposición de residuos sólidos más antiguos, se han convertido en un problema a escala mundial debido a la peligrosidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos que almacenan. Estos compuestos contienen sustancias como ácidos húmicos y fúlvicos, que no son fácilmente biodegradables. De modo que los lixiviados con presencia de compuestos orgánicos refractarios pueden acabar contaminando el agua subterránea como consecuencia de la filtración en el suelo o incluso también, alterar el contenido químico y bacteriológico de las aguas superficiales con las que entren en contacto. Esta capacidad que poseen los lixiviados para contaminar aguas, reside en su composición y en su alto contenido en organismos patógenos.

Por este motivo, la gestión de residuos sólidos constituye hoy en día un problema ambiental, económico y social bastante significativo en todo el mundo, principalmente porque el volumen de residuos está creciendo más rápido que la población mundial. Además, cada vez se establecen un mayor número de leyes que regulan las condiciones medioambientales en relación con las aguas subterráneas y superficiales. Este es el agua que posteriormente puede emplearse para diversas actividades, entre las que se encuentra el abastecimiento de poblaciones urbanas y rurales. Para evitar que compuestos peligrosos como los lixiviados, acaben afectando a la salud de las poblaciones a nivel mundial, se emplean diversas técnicas de tratamiento de aguas para garantizar un uso seguro de la misma.

Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertederos

Tratamientos convencionales

Durante muchos años, las tecnologías basadas en los tratamientos convencionales y en los métodos clásicos, han sido consideradas como las más apropiadas para la manipulación y el manejo de efluentes de alta resistencia como los lixiviados de residuos sólidos. Estos tratamientos convencionales son:

1. Transferencia de lixiviado

1.1. Tratamiento combinado con aguas residuales domésticas. Consiste en tratar el lixiviado junto con las aguas residuales municipales, en la planta de tratamiento de aguas residuales municipales [7].

- Ventajas [18]:
  - Bajo mantenimiento de las instalaciones.
  - Bajos costos de operación.
- Inconvenientes [19]:
  - Posibilidad en el lixiviado de compuestos inhibidores orgánicos con baja biodegradabilidad.
  - Posible presencia de metales pesados que pueden reducir la eficiencia del tratamiento y aumentar las concentraciones de efluentes.

1.2. Reciclaje. Tratamiento basado en el reciclaje de lixiviados.

- Ventajas [20]:
  - Mejora de la calidad del lixiviado.
  - Disminución del tiempo necesario para conseguir la estabilización del lixiviado (de décadas a 2-3 años).
  - Bajos costos de operación.
- Inconvenientes:
  - Baja eficiencia del tratamiento en digestores anaerobios controlados [21].
  - Altas tasas de recirculación pueden afectar negativamente a la degradación anaeróbica de los desechos sólidos [22].

- Si el volumen de lixiviado recirculado es muy alto, pueden producirse problemas tales como saturación, condiciones ácidas y estancamiento [23].

2. Tratamientos biológicos

Este tratamiento se utiliza frecuentemente para la eliminación de la mayor parte del lixiviado que presenta altas concentraciones de demanda bioquímica de oxígeno. El proceso de biodegradación lo llevan a cabo una serie de microorganismos que, dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, degradarán los compuestos orgánicos de una forma u otra [7]. Por un lado, si existen condiciones aerobias, los compuestos orgánicos serán degradados a dióxido de carbono y lodo. Por otro lado, si se dan condiciones anaerobias, los compuestos orgánicos pasarán a formar parte de una mezcla de gases llamada biogás, formada por dióxido de carbono y metano entre otros [24]. Luego estos tratamientos pueden ser aeróbicos o anaeróbicos.

Diversos estudios han demostrado la alta eficacia de este tratamiento en materias orgánicas y nitrogenadas de lixiviados inmaduros con una relación DBO_5/DQO >0.5, por lo que se puede afirmar que este tratamiento cuenta con una alta rentabilidad, fiabilidad y simplicidad. Sin embargo, el paso del tiempo tiende a limitar la eficacia de este proceso debido a la presencia, cada vez mayor, de compuestos refractarios [7].

Antes de conocer cuáles son las tecnologías empleadas en cada tratamiento, en la tabla 1.7 se van a comparar las ventajas y desventajas que ofrece cada uno de los procesos.

Ventajas de los procesos anaeróbicos	Desventajas de los procesos anaeróbicos
◦ *Se requiere menos energía*	◦ *Mayor tiempo de puesta en marcha del inventario*
◦ *Menos producción biológica de lodos*	◦ *Puede requerir alcalinidad y/o adición de iones específicos*
◦ *Menos nutrientes requeridos*	◦ *Puede requerir tratamiento adicional*
◦ *Producción de metano (fuente de energía)*	◦ *No elimina biológicamente nitrógeno y fósforo*
◦ *Menor volumen de reactor requerido*	◦ *Más sensible al efecto adverso de temperaturas más bajas en las tasas de reacción*
◦ *Posibilidad de transformar la mayoría de los compuestos orgánicos*	◦ *Más susceptible a trastornos por sustancias tóxicas*
◦ *Respuesta rápida a la adición de sustrato tras largos periodos sin alimentación*	◦ *Potencial de producción de olores y gases corrosivos*

Tabla 1.7: Ventajas y desventajas de los procesos anaeróbicos [14].

2.1. Tratamiento aeróbico. Se basa en la conversión biológica de la materia orgánica en presencia de aire u oxígeno. Este tratamiento permite una reducción significativa de los contaminantes orgánicos biodegradables presentes en el lixiviado y la oxidación del amonio en nitratos, a partir del proceso de nitrificación [7]. El tratamiento aeróbico, puede llevarse a cabo en dos procesos distintos: en crecimiento suspendido o en crecimiento unido. En ambos procesos, el exceso de biomasa producido cada día se retira y se procesa para mantener un funcionamiento y un rendimiento adecuados [14].

2.1.1. Procesos de biomasa en crecimiento suspendido

		Ventajas	*Inconvenientes*
Tecnología	*LAGOONING*	◦ *Bajos costos de operación.* ◦ *Bajo mantenimiento de las instalaciones.* ◦ *Opción popular para el tratamiento de aguas residuales en los países en vías de desarrollo.*	◦ *No es una opción completamente satisfactoria para el tratamiento de lixiviados cuando se establecen requisitos más estrictos.* ◦ *La temperatura de la laguna es una limitación a tener en cuenta porque afecta a la actividad microbiana.*
	PROCESO DE LODOS ACTIVADOS	◦ *Aplicaciones diversas: tratamiento de aguas residuales domésticas, de lixiviados.*	◦ *Limitaciones en el tratamiento de determinados lixiviados.* ◦ *Alta demanda de energía y producción excesiva de lodos.* ◦ *Necesidad de mayores tiempos de aireación.*
		Ventajas	
	REACTOR DISCONTINUO DE SECUENCIACIÓN	◦ *Aplicaciones diversas: procesos de nitrificación-desnitrificación, de lixiviados.*	

Tabla 1.8: Ventajas e inconvenientes de los procesos aeróbicos de biomasa en crecimiento suspendido [7].

2.1.2. Procesos de biomasa de crecimiento unido

Los procesos de biomasa de crecimiento suspendido presentan ciertos problemas, por lo que surge la necesidad de diseñar nuevos tratamientos que garanticen una mayor fiabilidad [25]. Los procesos de biomasa de crecimiento unido cuentan con la ventaja de no sufrir pérdidas de biomasa activa. Además, el proceso de nitrificación se ve menos afectado por las bajas temperaturas que en los sistemas de crecimiento suspendido, al igual que la inhibición debida al alto contenido de nitrógeno [26].

		Ventajas	Inconvenientes
Tecnología	*REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO*	◦ *Permite mayores concentraciones de biomasa.* ◦ *Menor tiempo de sedimentación.* ◦ *Menor sensibilidad a compuestos tóxicos.* ◦ *Alta absorción orgánica y de amoniaco en un solo proceso.*	◦ *En el caso de tratamiento de lixiviados de amoniaco de alta resistencia, no se encuentra la inhibición de la nitrificación.*
		Ventajas	
	FILTROS DE GOTEO	◦ *Empleado para la reducción biológica del nitrógeno del lixiviado de vertederos municipales.* ◦ *Bajo coste de los filtros.*	

Tabla 1.9: Ventajas e inconvenientes de los procesos aeróbicos de biomasa de crecimiento unido [7].

2.2. Tratamiento anaeróbico. Un tratamiento de digestión anaerobia es especialmente adecuado para tratar con compuestos orgánicos de alta resistencia, como pueden ser corrientes de lixiviados jóvenes [27]. Esta tecnología, a diferencia de la digestión aerobia, conserva la energía y produce muy pocos sólidos [28]. También permite utilizar el metano producido para calentar el digestor, favoreciendo sus condiciones de operación. Sin embargo, sufre de bajas tasas de reacción [28].

Para el tratamiento de aguas residuales de alta resistencia, se ha demostrado que los tratamientos anaeróbicos son una alternativa a tener muy en cuenta debido a que permiten un mayor ahorro energético que los tratamientos aeróbicos, así como una menor adición de nutrientes y un menor volumen del reactor [14].

La oxidación anaeróbica total de los residuos, involucra tres reacciones simultáneas [14]:

- **Hidrólisis.** El material complejo se convierte en compuestos solubles más simples, los cuales serán utilizados por las bacterias fermentativas.
- **Fermentación.** Proceso en el cual los aminoácidos, azúcares y algunos ácidos grasos se degradan formando acetato, hidrógeno, dióxido de carbono.
- **Metanogénesis.** Es el proceso de obtención del metano.

2.2.1. Procesos de biomasa en crecimiento suspendido

		Ventajas	Inconvenientes
Tecnología	*REACTOR ANAERÓBICO DE MANTO DE LODO ASCENDENTE*	◦ *Presenta una alta eficiencia y un corto tiempo de retención hidráulica.* ◦ *Mayores prestaciones, en comparación con otros tipos de reactores anaeróbicos, cuando operan a alta velocidad.* ◦ *Permite minimizar la necesidad de calentar el liziviado antes del tratamiento.* ◦ *Interesante opción costo-efectiva .*	◦ *Este tipo de tratamientos permanecen sensibles a las sustancias tóxicas.*
		Ventajas	
	REACTOR DISCONTINUO DE SECUENCIACIÓN	◦ *Sistema capaz de lograr la captura sólida y la reducción orgánica en un recipiente con una alta eficiencia de operación.*	

Tabla 1.10: Ventajas e inconvenientes de los procesos anaeróbicos de biomasa en crecimiento suspendido [7].

2.2.2. Procesos de biomasa de crecimiento unido

		Ventajas	Inconvenientes
Tecnología	*FILTRO ANAERÓBICO*	◦ *Sistema de alta velocidad.* ◦ *Reúne las ventajas de otros sistemas anaeróbicos.* ◦ *Minimiza las desventajas de otros sistemas anaeróbicos.*	◦ *Cuenta con un coste adicional de los medios de soporte.*
	FILTRO DE CAMA HÍBRIDO	◦ *Actúa como un separador gas-sólido.* ◦ *Mejora la retención del sólido sin causar cortocircuito .* ◦ *Permite maximizar la concentración de biomasa en el reactor.*	◦ *Cuenta con un coste adicional de los medios de soporte.*
		Ventajas	
	REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO	◦ *Proceso combinado de biodegradación y adsorción.* ◦ *Permite eliminar una variedad de compuestos orgánicos.* ◦ *Diversos estudios demostraron que el proceso biológico con un reactor de lecho fluidizado de carbón activado era mucho más efectivo para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos que el convencional, lodos y procesos de película fija .*	

Tabla 1.11: Ventajas e inconvenientes de los procesos anaeróbicos de biomasa de crecimiento unido [7].

Como ya se ha visto, los procesos anaeróbicos son atractivos, especialmente para aguas que presentan una alta resistencia y una alta temperatura debido a que no se requiere aireación y la cantidad de sólidos generados es baja. Además, los procesos anaeróbicos son capaces de responder rápidamente a la alimentación de aguas residuales después de largos periodos sin adición de sustrato. Por este motivo, esta tecnología cuenta con las características idóneas para el tratamiento de lixiviados de residuos sólidos [7].

3. Tratamiento físico-químico

3.1. Flotación

Es una operación utilizada para separar partículas sólidas o líquidas de una fase líquida. La separación se produce introduciendo burbujas de gas. En el tratamiento de aguas residuales, esta tecnología se usa principalmente para eliminar materia en suspensión y para concentrar biosólidos [14].

En la actualidad muy pocos estudios se han dedicado a la aplicación de la flotación para el tratamiento de lixiviados. Sin embargo, en uno de ellos se investigó acerca del uso de la flotación como una etapa posterior al tratamiento, para así poder eliminar compuestos no biodegradables presentes en lixiviados de residuos sólidos urbanos. Los resultados fueron bastante positivos [29].

3.2. Coagulación-floculación

La coagulación es el proceso mediante el cual se produce la desestabilización de las partículas del agua a tratar, cuando se le adicionan productos químicos [14].

La floculación es un proceso cuyo propósito es formar agregados a partir de partículas finamente divididas y de partículas químicamente desestabilizadas mediante coagulación. Es una etapa de transporte que provoca las colisiones entre las partículas desestabilizadas necesarias para formar otras más grandes que posteriormente serán eliminadas por filtración o sedimentación [14].

El proceso coagulación-floculación es ampliamente utilizado como pretratamiento [30], antes del empleo de la ósmosis inversa. O bien, como final del tratamiento del pulido con el fin de eliminar la materia orgánica no biodegradable. Gracias a su capacidad para eliminar este tipo de materia puede utilizarse con éxito en el tratamiento de lixiviados procedentes de vertederos estabilizados y antiguos [31].

3.3. Precipitación química

Es un pretratamiento ideal para eliminar la alta resistencia del nitrógeno amoniacal, lo que permite que esta tecnología se utilice ampliamente en el tratamiento de lixiviados [7].

3.4. Adsorción

Esta tecnología aprovecha las propiedades altamente adsorbentes del carbón especialmente preparado, conocido como carbón activado. La estructura porosa del carbono proporciona una gran superficie interna sobre la que pueden unirse moléculas orgánicas. La adsorción de carbono se logra pasando residuos de agua a través de una o más columnas que contienen carbón activado. La adsorción de carbono es una tecnología que se ha utilizado ampliamente en la industria del tratamiento de agua potable y que se utiliza cada vez con mayor frecuencia en el tratamiento de aguas residuales y desechos peligrosos [14].

La adsorción por el carbón activado junto con el tratamiento biológico, consiguen reducir los niveles de compuestos orgánicos no biodegradables, así como la demanda química de oxígeno en aguas contaminada. Por ello, se han utilizado para el tratamiento eficaz de lixiviados procedentes de vertederos [32].

3.5. Oxidación química

Es un método que se está estudiando bastante en la actualidad para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos refractarios tales como lixiviados en vertederos [7]. El creciente interés se ha centrado recientemente en los procesos de oxidación avanzada (conocidos por las siglas AOPs). En la tabla 1.12 se pueden observar los sistemas típicos de oxidación avanzada que existen en la actualidad.

Todos estos procesos, se pueden emplear para mejorar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos recalcitrantes hasta un valor compatible con el posterior tratamiento biológico, así como para oxidar determinadas sustancias orgánicas [34]. En numerosos estudios, las tecnologías

	Sistemas homogéneos	**Sistemas heterogéneos**
Con irradiación	O_3/UV H_2O_2/UV Rayo de electrones Ultrasonidos (US) H_2O_2/US UV/US H_2O_2/Fe^{2+}/UV (oxidación foto-Fenton)	TiO_2/O_2/UV TiO_2/H_2O_2/UV
Sin irradiación	O_3/H_2O_2 O_3/OH^- H_2O_2/Fe^{2+} (oxidación Fenton)	Electro-Fenton

Tabla 1.12: Clasificación de los distintos procesos de oxidación avanzada [33].

que aparecen en la tabla 1.12, se han aplicado para tratar o degradar principalmente sustancias húmicas, que no son biodegradables, y las cuales se pueden encontrar fácilmente en lixiviados de residuos sólidos [7].

Sin embargo, el principal inconveniente de estas tecnologías es la elevada demanda de energía eléctrica para poder llevar a cabo el proceso de oxidación, lo que la convierte en una tecnología con costos de tratamiento bastante altos [35]. Además, para que se produzca la degradación completa de los contaminantes, se requerirían altas dosis de oxidante, con el elevado coste económico que esto conlleva [7].

Más adelante se desarrollará en profundidad esta tecnología, comparando las distintas variantes que puede llegar a ofrecer.

3.6. Desincrustación del aire (air stripping)

Los lixiviados de rellenos sanitarios cuentan generalmente con unos altos niveles de nitrógeno amoniacal, lo que puede aumentar la toxicidad de las aguas residuales. Por ello, encontrar una tecnología que sea capaz de eliminar esta alta concentración se ha convertido en algo primordial

en la actualidad. Hoy en día, el método más empleado es la extracción del aire [36]. Sin embargo, uno de los inconvenientes que presenta este proceso es la liberación de amoniaco a la atmósfera, ya que puede causar una contaminación severa del aire [7].

Nuevos tratamientos: procesos de filtración con membrana

Como se ha visto en el apartado anterior, los tratamientos biológicos convencionales y los métodos físico-químicos clásicos, se han convertido en las tecnologías más apropiadas para la manipulación y el manejo de efluentes de alta resistencia como los lixiviados de vertederos. Sin embargo, hay determinadas situaciones en las que estas tecnologías no son capaces de ofrecer el rendimiento esperado, como por ejemplo a la hora de tratar un lixiviado altamente estabilizado.

La eliminación de este tipo lixiviados se convierte entonces en una preocupación a nivel mundial, pues se caracteriza por ser menos biodegradable que un lixiviado más joven. A esto se suman las restricciones (cada vez más estrictas) que establecen la mayoría de países en el proceso de descarga, para garantizar una menor contaminación del medio ambiente. Como consecuencia de todo esto, haciendo uso de los tratamientos convencionales clásicos no es posible alcanzar el nivel de purificación necesario para reducir completamente los efectos negativos provocados por los lixiviados. Por este motivo, surge la necesidad de desarrollar nuevos tratamientos más potentes que los anteriores, con el objetivo de poder eliminar estos compuestos tóxicos que acabarían afectando a la salud humana directa o indirectamente [7].

1. Microfiltración (MF)

Cada vez que se requiere un método eficaz para eliminar coloides y materia en suspensión, esta tecnología continúa siendo una opción bastante interesante. Suele emplearse como pretratamiento para otro proceso de membrana (ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa) [7].

2. Ultrafiltración (UF)

Proceso que permite eliminar los componentes de mayor peso molecular de lixiviado [14]. Esta tecnología también puede utilizarse como herramienta para fraccionar materia orgánica y así evaluar la masa molecular de contaminantes orgánicos en un lixiviado dado. Se ha producido un avance reciente en el

tratamiento de aguas residuales gracias a este tipo de tecnología, ya que la combinación de separación de membrana y biorreactores permite obtener sistemas muy compactos. La investigación actual se centra en el desarrollo de biorreactores de membrana, ya que se están aplicando a escala mundial en el tratamiento de aguas residuales industriales e incluso algunas plantas han sido adaptadas al tratamiento de lixiviados [7].

		Ventajas	*Inconvenientes*
Tecnología	***MICROFILTRACIÓN Y ULTRAFILTRACIÓN***	∘ *Puede reducir la cantidad de productos químicos del tratamiento.* ∘ *Menor espacio requerido.* ∘ *Reducción de las necesidades de mano de obra.* ∘ *Nuevo diseño de membrana que permite el uso de presiones más bajas.* ∘ *El costo total puede ser competitivo con los demás procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales.*	∘ *Utiliza más electricidad.* ∘ *Puede necesitar tratamientos previos, lo que aumentaría costos y necesidades de espacio.* ∘ *Puede requerir manejo de residuos y eliminación de concentrado.* ∘ *Reemplazo de membranas cada 3-5 años.* ∘ *La tasa de flujo disminuye con el tiempo.*

Tabla 1.13: Ventajas e inconvenientes de los procesos de microfiltración y ultrafiltración [14].

3. Nanofiltración (NF)

Pocos estudios mencionan el uso de nanofiltración para el tratamiento de lixiviados en vertederos [37], ya que existe un amplio espectro de constituyentes capaz de contribuir al ensuciamiento de la membrana: sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas, partículas coloidales y en suspensión [16].

4. Ósmosis inversa

Dos soluciones separadas por una membrana semipermeable y que tengan diferente concentración de soluto, darán lugar a una diferencia de potencial químico a través de la membrana. El agua tiene a difundirse a través de la membrana desde el lado de menor concentración hasta el lado de mayor concentración. Si se buscase el efecto contrario, es decir, que el flujo fuese desde la región más concentrada a la menos concentrada, sería necesario imponer un gradiente de presión mayor que la presión osmótica existente en la membrana y de sentido contrario. Este proceso se conoce como ósmosis inversa y se ha convertido en uno de los métodos más prometedores y eficientes entre los nuevos procesos de tratamiento de lixiviados [14]. Sin embargo, esta tecnología cuenta con los inconvenientes mostrados en la tabla 1.14.

		Ventajas	*Inconvenientes*
Tecnología	*ÓSMOSIS INVERSA*	◦ *Puede eliminar componentes disueltos.* ◦ *Puede desinfectar el agua tratada.* ◦ *Puede eliminar compuestos orgánicos.* ◦ *Puede eliminar materia orgánica natural y materia inorgánica .* ◦ *Tecnología empleada para el tratamiento de lixiviados presentes en aguas subterráneas o superficiales.*	◦ *Funciona mejor en aguas subterráneas o aguas superficiales.* ◦ *Tecnología cara en comparación con el tratamiento convencional.* ◦ *Generación de gran volumen de concentrado que tendrá que ser tratado.* ◦ *Puede requerir manejo de residuos.* ◦ *Corta vida útil de las membranas, lo que disminuye la productividad del proceso.*

Tabla 1.14: Ventajas e inconvenientes del proceso de ósmosis inversa [14].

1.3. Presentar los procesos de oxidación avanzada (AOPs) como una alternativa para llevar a cabo el tratamiento de lixiviados de vertederos

Como se ha comentado anteriormente, el problema de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas se ha convertido en uno de los principales focos de investigación a nivel mundial. Una de las principales causas de contaminación de estas aguas son los lixiviados de residuos sólidos procedentes de vertederos. Por este motivo, muchos investigadores han centrado sus estudios en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan el tratamiento eficaz de estas aguas contaminadas, eliminando los compuestos tóxicos y peligrosos para la salud humana.

En el apartado anterior se explicaban cuáles son las tecnologías convencionales adecuadas para el tratamiento de los contaminantes típicos presentes en el lixiviado. Sin embargo, la aplicación de algunos de estos métodos está restringida debido al alto costo, la mala eficiencia de degradación y por tratarse de una tecnología complicada. Además, otro factor importante que podría limitar el uso de algunos de estos métodos es que no son sostenibles, lo que provocaría un nuevo foco de contaminación del medio ambiente debido a las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Este problema se podría solucionar fácilmente con el desarrollo de nuevas

tecnologías sostenibles. El uso de estas tecnologías permitiría no solo la eliminación de los compuestos tóxicos presentes en los lixiviados, sino que también garantizaría el desarrollo sostenible [14].

Como consecuencia de todo esto, muchos investigadores centraron sus estudios en el diseño de nuevos procesos de tratamiento de lixiviados que fuesen respetuosos con el ecosistema. De modo que sus estudios se centraron en los procesos de oxidación avanzada (conocidos también por sus siglas AOPs) como una alternativa a los métodos convencionales. Los resultados obtenidos al emplear estos métodos químicos fueron muy prometedores, debido a una serie de características [38]:

- Eran métodos más simples.
- Tenían un bajo coste en comparación con los tratamientos convencionales.
- Poseían una alta eficiencia de degradación al tratar con los contaminantes potencialmente tóxicos presentes en los lixiviados.
- Eran procesos no tóxicos, respetaban el medio ambiente.
- Poseían una excelente estabilidad.
- Funcionaban bajo condiciones ambientales, siempre y cuando se dispusiera de una fuente de luz adecuada para llevar a cabo la reacción de oxidación.
- Permitían la eliminación de ciertos contaminantes recalcitrantes encontrados en los lixiviados.

Esta serie de factores, han hecho que los procesos de oxidación avanzada se hayan convertido en un candidato a tener muy en cuenta a la hora de llevar a cabo el tratamiento de lixiviados de vertederos.

Capítulo 2

Tratamiento de lixiviados mediante AOPs

Algunos lixiviados contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios, lo que les convierte en un peligro para la salud humana debido a su alta toxicidad. Estos compuestos orgánicos se caracterizan por su alta resistencia al ser sometidos a los métodos convencionales de tratamiento de aguas. Son además compuestos difícilmente biodegradables, lo que significa que únicamente podrán ser eliminados si se emplean unas tecnologías específicas [7].

Para la eliminación de contaminantes tan resistentes como los compuestos orgánicos refractarios, surgieron los tratamientos de aguas residuales avanzados. Estos se definen como tratamientos adicionales necesarios para eliminar los componentes suspendidos, coloidales y disueltos que quedan en el agua tras haber sido sometida a un tratamiento secundario convencional [14]. Los componentes a eliminar pueden variar desde iones inorgánicos simples hasta compuestos orgánicos de alta complejidad. La necesidad de emplear tratamientos avanzados en aguas residuales, se basa en la consideración de uno o varios de los siguientes factores [14]:

1. Necesidad de eliminar la materia orgánica más allá de lo que puede lograrse mediante procesos convencionales de tratamiento de aguas. De forma que se emplean para poder cumplir con las normas establecidas en vertidos y reutilización.

2. Necesidad de eliminar los sólidos suspendidos totales en aguas residuales para poder acondicionarlas y tratarlas para una desinfección más efectiva.

3. Necesidad de eliminar los nutrientes más allá de lo que puede lograrse mediante un tratamiento secundario convencional.

4. Necesidad de eliminar componentes inorgánicos, como metales pesados, y orgánicos específicos para cumplir con las exigencias establecidas.

5. Necesidad de eliminar componentes orgánicos e inorgánicos en aguas reutilizables a nivel industrial.

Gracias a su alta efectividad, muchos de estos tratamientos avanzados son utilizados también para eliminar los contaminantes altamente tóxicos de los lixiviados. El tipo de tecnología empleada para el tratamiento avanzado de aguas residuales urbanas dependerá del compuesto que se quiera eliminar. Los últimos avances tecnológicos han permitido que se pueda contar con tratamientos cada vez más

eficaces [14]. En la actualidad, los métodos utilizados para el tratamiento de los compuestos peligrosos presentes en las aguas residuales se encuentran resumidos en la tabla 2.1.

Constituyente residual	Filtración profunda	Filtración superficial	Microfiltración y ultrafiltración	Ósmosis inversa	Electrodiálisis	Adsorción	Decapado de aire	Intercambio iónico	Procesos de oxidación avanzada	Destilación	Precipitación química	Oxidación química
Sólidos coloidales orgánicos e inorgánicos y sólidos suspendidos												
◦ Sólidos suspendidos	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	
◦ Sólidos coloidales	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	
◦ Materia orgánica en partículas				✓	✓					✓		✓
Materia orgánica disuelta												
◦ Carbono orgánico total				✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
◦ Orgánicos refractarios				✓	✓	✓			✓	✓		
◦ Compuestos orgánicos volátiles				✓	✓	✓	✓		✓	✓		
Materia inorgánica disuelta												
◦ Amoniaco				✓	✓		✓	✓		✓		
◦ Nitrato				✓	✓			✓		✓		
◦ Fósforo	✓			✓	✓					✓	✓	
◦ Sólidos disueltos totales				✓	✓			✓		✓		
Biológico												
◦ Bacterias			✓	✓	✓					✓		
◦ Quistes protozoarios	✓		✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	
◦ Virus				✓	✓					✓		

Tabla 2.1: Operaciones y procesos empleados para tratar contaminantes encontrados en aguas residuales [14].

En dicha tabla, se muestran las distintas tecnologías empleadas para eliminar los contaminantes presentes en las aguas residuales. Se puede ver que algunos de estos contaminantes coinciden con los que se encontraban en los lixiviados de residuos sólidos urbanos. Estos contaminantes estaban divididos en cuatro grupos:

- **Materia orgánica disuelta.**
- **Macrocompuestos inorgánicos.** En la tabla 2.1 aparecen como sólidos coloidales y suspendidos inorgánicos, y como materia inorgánica disuelta.
- **Metales pesados.**
- **Compuestos orgánicos xenobióticos**

Esta coincidencia, es la que lleva a pensar que el uso de estos tratamientos avanzados, para eliminar las sustancias tóxicas de los lixiviados, está totalmente justificado. Por este motivo, las tecnologías empleadas para el tratamiento de lixiviados (tanto las usadas en tratamientos convencionales como en nuevos tratamientos) son las mismas que las que se usan para tratar aguas residuales. Por ello, se puede afirmar que cuando se realiza un tratamiento de lixiviados realmente se está llevando a cabo un proceso de tratamiento avanzado de aguas.

Ahora bien, dentro de la gran variedad de tecnologías que se pueden emplear para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes presentes en el lixiviado, se tendrá que seleccionar aquella que, aparte de permitir realizar un tratamiento correcto, también sea respetuosa con el medio ambiente. La búsqueda de una tecnología sostenible para el tratamiento de lixiviados fue un objetivo a nivel mundial, puesto que los residuos sólidos existentes en los vertederos no van a dejar de existir. Teniendo en cuenta todo esto, uno de los métodos que se emplean actualmente en el tratamiento de lixiviados son los procesos de oxidación avanzada, debido a la sostenibilidad que pueden ofrecer. Muchas investigaciones se centran hoy en día en esta tecnología con el objetivo de mejorar su capacidad a la hora de realizar tratamientos [34].

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs), se utilizan considerablemente desde hace varios años para eliminar concentraciones bajas y altas de compuestos orgánicos procedentes de fuentes muy diversas, tales como aguas subterráneas o aguas residuales, tanto urbanas como industriales. También son utilizados para destruir

lodos y para el control de compuestos orgánicos volátiles. En algunas ocasiones, estos procesos cuentan con altos costos de operación y mantenimiento. Sin embargo, la alta eficacia mostrada por estos métodos a la hora de llevar a cabo el tratamiento de efluentes con presencia de materiales refractarios, tóxicos y no biodegradables, justifica esta elevada inversión de capital [39].

Los procesos de oxidación avanzada suelen basarse en la generación y uso del radical libre hidroxilo como oxidante para llevar a cabo la eliminación de compuestos que no pueden ser tratados con los métodos convencionales. En comparación con otros oxidantes, el radical hidroxilo tiene una serie de características que hacen que sea uno de lo más empleados [39]:

- Entre todos los oxidantes, el radical hidroxilo es el que posee el segundo mayor potencial.
- Los radicales hidroxilo son menos tóxicos.
- Es capaz de funcionar a temperatura y presión normales.
- No es selectivo en su modo de ataque.
- Ofrece la posibilidad de llevar a cabo la mineralización completa de los compuestos orgánicos.

Los procesos de oxidación avanzada tienen una serie de ventajas si los comparamos con el resto de tratamiento avanzados [39]:

- Permiten la mineralización completa de las sustancias orgánicas. La mineralización es el proceso de conversión del carbón orgánico en dióxido de carbono inorgánico.
- Eliminación de compuestos recalcitrantes, que son compuestos no biodegradables.
- Fácil combinación con procesos biológicos.

Estos procesos, también permiten la supresión de contaminantes cuya eliminación resulta bastante compleja. Entre ellos se encuentra una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos tales como hidrocarburos aromáticos, sustancias húmicas, metales pesados y cianuros. Estos compuestos, son los que forman parte de los

contaminantes presentes en los lixiviados de residuos sólidos, por lo que el empleo de procesos de oxidación avanzada para tratar lixiviados es una opción muy a tener en cuenta y que se está estudiando en la actualidad [40].

Ejemplos de contaminantes y desechos tratados con AOPs	
Aminoácidos	**MTBE**
Antibióticos	Aguas residuales de curtiduría
Arsénico	Lodo municipal
Cromo	Aguas residuales de plaguicidas
Coliformes	**VOCs**
Subproductos de desinfección	Efluente de fábricas de papel
Aguas residuales de destilería	**Lixiviados de vertederos**
Residuos de drogas	Cryptosporidium
Aguas residuales de fibra de vidrio	Compuestos que provocan olores
Aguas residuales de hospital	Agua gris
Insecticidas	Aguas residuales en los procesos del caucho
Aguas residuales del Kraft	Aguas residuales de especialidades químicas
Materia orgánica natural	**Sustancias húmicas**
Aguas residuales por niquelados	Derivados del estilbeno
Aguas residuales de campos petroleros	Cianuro
Aguas residuales de obtención de aceite	Escherichia coli
Parásitos	Plantas de tratamiento de aguas residuales municipales
Aguas residuales de fenoles	Orina
Aguas residuales de imprenta	**Pesticidas**
Desechos de semillas de maíz	Disruptores endocrinos
Trinitrotolueno	Resinas fenólicas
Contrastes de rayos X	Cáusticos

Tabla 2.2: Ejemplos de sustancias tóxicas y peligrosas tratadas con procesos de oxidación avanzada [40].

Áreas de utilización de los AOPs	
Aguas subterráneas	Aguas residuales industriales
Olor y VOCs	Lodos industriales
Aguas superficiales	Aguas residuales municipales
Piscinas	**Lixiviados**
Reciclado de agua	Lodos municipales
Desinfección	Purificación de agua

Tabla 2.3: Ejemplos de áreas donde se utilizan los procesos de oxidación avanzada [41].

A modo de ejemplo, en la tabla 2.2, se muestran algunos compuestos que podrían ser tratados utilizando procesos de oxidación avanzada (AOPs). Por otro lado, en la tabla 2.3, se indican algunas áreas donde se emplea esta tecnología. Por último, en la tabla 2.4, se muestran algunas de las muchas tecnologías que forman parte de los procesos de oxidación avanzada.

AOPs evaluados para el tratamiento de aguas y aguas residuales	
Catálisis	Plasma pulsado
Electroquímica	Oxidación crítica del agua
Oxidación con reactivo Fenton	Ultrasonidos
Ferrato	UV
Radiación ionizante	UV/H_2O_2
Microonda	UV/H_2O_2/O_3
Oxidación con reactivo foto-Fenton	Luz UV al vacío
Fotocatálisis	Oxidación con aire húmedo

Tabla 2.4: Ejemplos de procesos de oxidación avanzada para tratar aguas [41].

Para el tratamiento de contaminantes presentes en lixiviados únicamente se utilizan algunas de ellas, las cuales podemos dividir en dos grupos [42]:

- **Procesos con oxidación fotoquímica.** Son aquellos en los que tiene lugar una reacción química, llamada fotólisis, en la cual un compuesto se rompe por la acción de varios fotones. En este primer grupo se encuentran:
  - Oxidación del ozono combinada con luz ultravioleta (O_3/UV)
  - Oxidación del peróxido de hidrógeno combinada con luz ultravioleta (H_2O_2/UV)
  - Oxidación con reactivo Fenton combinada con luz ultravioleta (reacción foto-Fenton)
  - Fotocatálisis
- **Procesos con oxidación química.** Son aquellos en los que no tiene lugar la fotólisis. En cambio, en este segundo grupo se encuentran:
  - Oxidación del ozono a alto pH
  - Peróxido de hidrógeno combinado con ozono (H_2O_2/O_3)
  - Oxidación con reactivo Fenton (reacción Fenton)

En ambos grupos se pueden encontrar tecnologías que ya se han establecido a nivel comercial y otras que aún están siendo investigadas pero que poco a poco comienzan a plantearse como alternativa. Los procesos H_2O_2/O_3, O_3/UV y H_2O_2/UV, se consideran tecnologías ya establecidas, mientras que el resto son el foco de muchas investigaciones actuales [43].

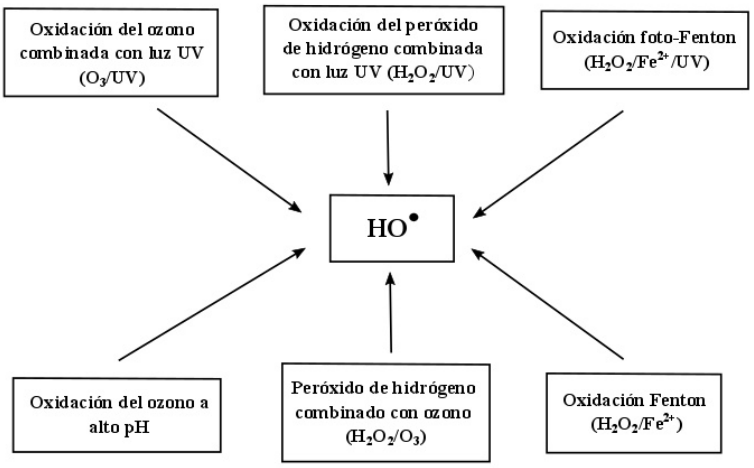


Figura 2.1: Ejemplo de procesos químicos y fotoquímicos para tratar lixiviados [42].

Una vez presentadas las tecnologías típicas empleadas para llevar a cabo la eliminación de los compuestos altamente tóxicos presentes en los lixiviados, se analizará cada una de ellas, presentando sus ventajas e inconvenientes.

- **Peróxido de hidrógeno combinado con ozono (H_2O_2/O_3)**

  Cuando el ozono y el peróxido de hidrógeno se aplican simultáneamente al agua, reaccionan formando una gran cantidad de radicales hidroxilo, cuya función va a ser oxidar la mayoría de la materia orgánica disuelta de los lixiviados para formar subproductos. La formación de estos radicales se ve favorecida por la combinación de O_3 y H_2O_2 [44].

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Peróxido de hidrógeno combinado con ozono (H_2O_2/O_3)***	El peróxido de hidrógeno se puede combinar con el ozono para facilitar la formación de ozono al radical hidroxilo ($HO^\bullet$). El H_2O_2 es un ácido débil que, al entrar en contacto con el agua, se disocia en el ion hidroperóxido (HO_2^-). Este último, reacciona rápidamente con el ozono para formar el radical hidroxilo buscado. Las reacciones que se llevarán a cabo en este proceso, son las siguientes: $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow HO_2^- + O_3 + H^+ + O_3$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO^\bullet + O_2^{-\bullet} + O_2$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow HO^\bullet + O_2^{\bullet -} + O_2 + H^+ + O_3$ $O_2^{\bullet -} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow HO^\bullet + O_2 + H^+ + O_3^{\bullet -} + O_2$ $H^+ + O_3^{\bullet -} \rightarrow HO^\bullet + O_2$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow HO^\bullet + O_2 + HO^\bullet + O_2 + O_2$ Luego nos queda: $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		◦ *Proceso eficiente en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de MTBE. El éter metil-ter-butílico es un compuesto orgánico procedente de la gasolina y que suele aparecer en la composición de algunos lixiviados.* ◦ *Se puede emplear como desinfectante suplementario.* ◦ *Tecnología establecida para aplicaciones de remediación de agua subterránea.*	◦ *Potencial de formación de bromato, que es tóxico para la salud humana.* ◦ *Debido al potencial de crecimiento microbiano que posee, puede requerir tratamientos posteriores.* ◦ *Puede necesitar un tratamiento posterior de gases de ozono.*

Tabla 2.5: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación del peróxido de hidrógeno combinada con ozono [44].

- **Oxidación del ozono combinada con luz ultravioleta (O_3/UV)**

  Al igual que los otros procesos descritos anteriormente, la combinación de ozono y luz ultravioleta permite la oxidación de una amplia gama de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios, bacterias y virus presentes en lixiviados, gracias a la presencia de radicales hidroxilo [14].

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Oxidación del ozono combinada con luz ultravioleta (O_3/UV)***	El ozono irradiado con luz ultravioleta se descompone en oxígeno y peróxido de hidrógeno. Este último, además de descomponerse en varios radicales libres, reacciona con el ozono produciendo un radical adicional ($HO^{\bullet}$), luego este proceso cuenta con reacciones de radicales hidroxilo, junto con fotólisis directa. Dichas reacciones son las siguientes: $$O_3 + H_2O \xrightarrow{\lambda<300nm} O_2 + H_2O_2$$ Luego nos queda: $$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2$$ Suele emplearse para tratar lixiviados que han tenido un pretratamiento biológico previo.	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		◦ *Se puede emplear como desinfectante suplementario.* ◦ *La eficacia del método aumenta al combinar ozono con luz ultravioleta.* ◦ *Para la misma concentración de oxidante, resulta más eficiente que el proceso H_2O_2/UV a la hora de generar los radicales hidroxilo.* ◦ *Proceso eficiente en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de MTBE. El éter metil-ter-butílico es un compuesto orgánico procedente de la gasolina y que suele aparecer en la composición de algunos lixiviados.*	◦ *Proceso costoso, requiere el suministro de bastante energía.* ◦ *Potencial de formación de bromato, que es tóxico para la salud humana.* ◦ *La turbidez puede interferir en la penetración de la luz UV.* ◦ *Puede necesitar un tratamiento posterior de gases de ozono.* ◦ *Las posibles averías que se produzcan en la lámpara de luz UV, pueden contaminar el agua con mercurio.*

Tabla 2.6: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación del ozono combinada con luz UV [44].

La oxidación de compuestos orgánicos puede ocurrir por fotólisis directa o por reacciones con radicales hidroxilo.

- **Oxidación del peróxido de hidrógeno combinada con luz ultravioleta (H_2O_2/UV)**

  El empleo de peróxido de hidrógeno como oxidante aporta una serie de ventajas en comparación con otros métodos de tratamiento del agua. Entre ellas se encuentran la alta disponibilidad comercial de este oxidante y la formación de dos radicales hidroxilo por cada molécula de H_2O_2 fotolizada. Estos radicales son utilizados para eliminar compuestos orgánicos difícilmente degradables [44].

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Oxidación del peróxido de hidrógeno combinada con luz ultravioleta (H_2O_2/UV)***	En este proceso, los radicales hidroxilo que van a llevar a cabo las reacciones de oxidación, se producen a partir de la disociación fotolítica del peróxido de hidrógeno en agua mediante irradiación ultravioleta. La reacción que tiene lugar en este proceso es la siguiente: $H_2O_2 + UV \xrightarrow{\lambda<200-280nm} 2HO^{\bullet}$	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		○ *No es un potencial de formación de bromato (tóxico para la salud humana).* ○ *Utilizando la irradiación UV correcta, se puede emplear como desinfectante suplementario.* ○ *No se requiere tratamiento de gases de escape.* ○ *Es un proceso mucho más eficiente que el UV o el H_2O_2, en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de MTBE.*	○ *Para la misma concentración de oxidante, resulta menos eficiente que el proceso O_3/UV a la hora de generar los radicales hidroxilo.* ○ *La turbidez puede interferir en la penetración de la luz UV.* ○ *Las posibles averías que se produzcan en la lámpara de luz UV, pueden contaminar el agua con mercurio.*

Tabla 2.7: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación del peróxido de hidrógeno combinada con luz UV [44].

- **Oxidación con reactivo Fenton (reacción Fenton)**

  Con el reactivo Fenton, diferentes compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales industriales [45], en el agua de lluvia [46] o en el vertido de lixiviados [47], se oxidan. Con esta tecnología se han realizado diversos estudios para tratar lixiviados y, los resultados fueron bastante positivos, pues esta reacción conseguía una eliminación en torno al 60-80 % de la demanda química de oxígeno (DQO) del lixiviado [48]. La eficacia del proceso se ve beneficiada cuando el peso molecular de los compuestos orgánicos que se quieren oxidar, es

relativamente alto [49]. Luego se puede afirmar que la eficacia de esta tecnología depende, en gran parte, del peso molecular que tenga la materia a eliminar.

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Oxidación con reactivo Fenton***	Este proceso basa su funcionamiento, en el empleo de iones de hierro y de peróxido de hidrógeno para llevar a cabo las reacciones a partir de las cuales obtendremos el radical hidroxilo buscado ($HO^{\bullet}$). La utilización de estos oxidantes para el tratamiento de aguas residuales o de lixiviados es atractivo porque: – Elevada disponibilidad del hierro, pues es un elemento muy abundante en la naturaleza y además no es tóxico. – El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y no afecta al medio ambiente. La reacción que tiene lugar en este proceso es la siguiente: $H_2O_2 + F_e^{2+} \rightarrow F_e^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		○ *No es un potencial de formación de bromato (tóxico para la salud humana).* ○ *Comparada con otras AOPs, no es una tecnología que requiera una gran cantidad de energía para llevar a cabo el proceso.* ○ *No se requiere tratamiento de gases de escape.*	○ *No existen aplicaciones a gran escala.* ○ *Una vez finalizado el proceso, se debe extraer el hierro, por lo que será necesario contar con un sistema de extracción.* ○ *Para mantener el hierro en una solución, se requiere un pH muy bajo (<2.5)* ○ *Los costes de operación y mantenimiento aumentarán como consecuencia de la necesidad de mantener un pH muy bajo.*

Tabla 2.8: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación con reactivo Fenton [44].

- **Oxidación del ozono a alto pH**

  Con este proceso se obtienen buenos resultados de eliminación de contaminantes, gracias a un elevado pH. A medida que el pH del agua aumenta, la velocidad de descomposición del ozono en la misma también lo hace [50]. De modo que la oxidación de especies orgánicas puede ocurrir debido a una combinación de reacciones con ozono molecular y, debido también, a reacciones con radicales hidroxilo.

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Oxidación del ozono a alto pH***	En este proceso, la reacción que se produce entre los iones hidróxido y el ozono conduce a la formación del radical anión superóxido ($O_2^{\bullet -}$) y también a la del radical hidroperoxilo ($HO_2^{\bullet}$). A continuación, la reacción entre el radical anión superóxido y el ozono forma el anión $O_3^{\bullet -}$, que se descompone rápidamente para dar el radical que buscábamos, el radical $HO^{\bullet}$. Si tenemos en cuenta todo esto, la reacción resultante del proceso es la siguiente: $$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 4O_2 + 2HO^{\bullet}$$	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		◦ *Obtención de buenos resultados siempre y cuando el agua a tratar cuente con un alto pH y una baja alcalinidad.* ◦ *Comparada con otras AOPs, no es una tecnología que requiera una gran cantidad de energía para llevar a cabo el proceso.*	◦ *Presenta menor efectividad que otros procesos de oxidación avanzada.*

Tabla 2.9: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación del ozono a alto pH [44].

- **Oxidación con reactivo Fenton combinada con luz ultravioleta (reacción foto-Fenton)**

  Una reacción foto-Fenton es una combinación de una reacción Fenton con irradiación UV. La adición de luz ultravioleta, incrementa la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el agua a tratar [42]. Esto significa que la velocidad de oxidación en una reacción foto-Fenton es unas 10 veces más rápida que la velocidad de oxidación en una reacción Fenton tradicional [51].

		Descripción del proceso	
Tecnología	***Oxidación con reactivo foto-Fenton***	La oxidación de este proceso es similar a la que se lleva a cabo con un reactivo Fenton. La única diferencia es que un reactivo foto-Fenton cuenta, además, con irradiación de luz ultravioleta. La reacción que tiene lugar en este proceso es la siguiente: $$H_2O_2 + F_e^{2+} + UV \rightarrow F_e^{3+} + OH^- + HO^\bullet$$	
		Ventajas	***Inconvenientes***
		◦ *Se obtienen resultados más efectivos que si utilizamos una reacción Fenton tradicional.* ◦ *La velocidad de oxidación en una reacción foto-Fenton es unas 10 veces mayor que la velocidad de oxidación en una reacción Fenton sin luz ultravioleta.*	◦ *Si no se reduce el contenido de carbonatos presentes en el lixiviado, se pueden obtener resultados desfavorables. Esto tiene una explicación y es, que los carbonatos inactivan los radicales hidroxilo al reaccionar con ellos.* ◦ *La eficiencia del proceso también se ve afectada cuando en el lixiviado existen cantidades excesivas de iones ferrosos, ya que estos aumentan la turbidez y obstruyen la penetración de la luz UV.*

Tabla 2.10: Descripción, ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación con reactivo foto-Fenton [51].

Capítulo 3

Definición de la tecnología a utilizar

Índice

3.1. Introducción

Las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de nuevas tecnologías sostenibles que permitan el tratamiento adecuado de uno de los recursos naturales más importantes que hay en el planeta, el agua. Esta necesidad de investigación y desarrollo surge como consecuencia de los numerosos problemas ambientales a los que se tiene que hacer frente a escala mundial. Dentro de estos, se encuentran los problemas ocasionados por los lixiviados procedentes de vertederos. El aumento significativo de la población, junto con el rápido desarrollo de la industria, han provocado que las sustancias contaminantes que componen los lixiviados se hayan convertido en un problema grave y peligroso para la salud humana. Por ello, el tratamiento sostenible de los mismos es, a día de hoy, uno de los principales desafíos sociales, políticos y económicos, pues el desarrollo de tecnologías de tratamiento de lixiviados que sean, no solo eficientes sino también sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, es una tarea primordial para garantizar el futuro de la humanidad.

Como consecuencia de todo esto, han aparecido nuevas tecnologías que se plantean como una alternativa a los tratamientos convencionales, como es el caso de la fotocatálisis heterogénea. Esta permite la formación de especies transitorias altamente reactivas sobre un material semiconductor, el cual tiene que estar expuesto a una luz que proporcione la energía adecuada. El alto poder oxidante de estas especies permite la degradación y mineralización completa de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos refractarios, como los que forman parte de la composición de los lixiviados de residuos sólidos.

Por este motivo, y por los que se detallan en la tabla 3.1, la fotocatálisis heterogénea se ha convertido en una alternativa sostenible a tener muy en cuenta.

El mecanismo llevado a cabo en un proceso de fotocatálisis heterogénea resulta un tanto complejo. Antes de explicarlo con detalle, conviene definir una serie de términos que facilitarán la comprensión de esta emergente tecnología.

El proceso UV/TiO_2 forma parte de los procesos de oxidación avanzada (AOPs), los cuales ya se comentaron en el apartado anterior. La tecnología fotocatalítica heterogénea se basa en el efecto que tiene un semiconductor (como puede ser el dióxido de titanio) sobre la degradación de contaminantes difícilmente biodegradables,

		Ventajas	*Inconvenientes*
Tecnología	***Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y radiación ultravioleta***	◦ *No es un potencial de formación de bromato (tóxico para la salud humana).* ◦ *Puede realizarse a longitudes de onda más altas que otros procesos de oxidación por luz ultravioleta.* ◦ *No se requiere tratamiento de gases de escape.* ◦ *Tecnología de bajo coste y que opera a temperatura y presión ambiente.* ◦ *Proceso no tóxico y químicamente estable.* ◦ *Tecnología respetuosa con el medio ambiente.* ◦ *Tratamiento sostenible.*	◦ *No existen aplicaciones a gran escala.* ◦ *Será necesario un pretratamiento para evitar el ensuciamiento del catalizador de dióxido de titanio.* ◦ *Será necesario un proceso de separación si se añade TiO_2 como una suspensión.* ◦ *Pérdida rápida de la actividad del TiO_2, por lo que requiere un método de almacenamiento o regeneración rápida.* ◦ *Puede requerir rociado de oxígeno para que se puedan llevar a cabo las reacciones iniciales.* ◦ *El pH influye en gran medida en el rendimiento de la reacción.*

Tabla 3.1: Ventajas y desventajas del proceso de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y luz UV [44].

cuando se activa mediante la luz ultravioleta. Los mecanismos de reacción que van a permitir un adecuado tratamiento de los lixiviados, dependen de la formación de un par redox para generar radicales hidroxilo y otros oxidantes fuertes [52].

Para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, se van a considerar dos elementos importantes:

- **Material semiconductor.** Su función será actuar como un fotocatalizador. Un fotocatalizador se define como una sustancia que permite aumentar la velocidad de una reacción química haciendo uso de la energía proporcionada por una fuente de luz [53]. Además, se caracteriza por reducir la energía de activación libre de la reacción global y por no formar parte de la ecuación estequiométrica que representa la reacción. En la reacción que se lleva a cabo, el fotocatalizador no será consumido como un reactivo [54].

  Las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores, son intermedias entre las de los metales y los aisladores. Esto se debe a la distribución de sus electrones en los distintos niveles de energía.

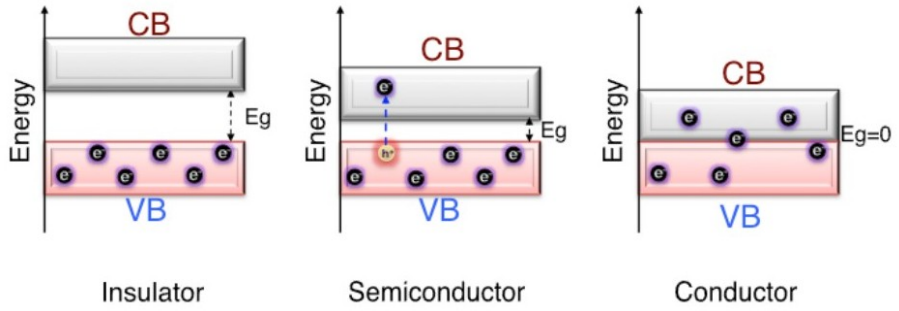


Figura 3.1: Ubicación de la banda de valencia (VB) y de la banda de conducción (CB) en material aislante, semiconductor y conductor [52].

Como se puede observar en la figura 3.1, el material semiconductor cuenta con dos bandas [52]:

- **Banda de valencia (VB).** Es aquella que cuenta con un nivel de energía menor y se encuentra totalmente ocupada por electrones a 0K.
- **Banda de conducción (CB).** Posee un mayor nivel de energía que la banda de valencia.

Cuando el material semiconductor recibe una radiación con suficiente energía, los electrones que se encuentran en la banda de valencia saltan a la banda de conducción a través de la brecha de banda [52]. Ahora bien, la energía mínima asociada a un fotón para que pueda liberar un electrón de un material semiconductor se define como energía de gap (E_G) y viene dada por la siguiente expresión [52]:

$$E_G = h \cdot \frac{c}{\lambda_G} \tag{3.1}$$

Donde c es la velocidad de la luz, h la constante de Planck y λ_G es la longitud de onda característica del material semiconductor.

De modo que, para poder arrancar un electrón de un material semiconductor, será necesaria una longitud de onda menor que la que posee dicho material o, lo que es lo mismo, habrá que suministrar una energía con un valor superior al de su energía de gap. Por lo tanto, se considera que una radiación es lo suficientemente energética para permitir la transferencia de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, cuando sea capaz de superar

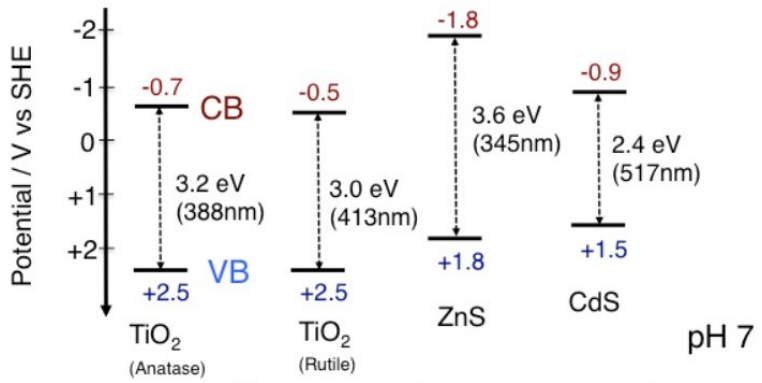


Figura 3.2: Energía de Gap de algunos fotocatalizadores [52].

el intervalo de energía existente entre dichas bandas. Este intervalo de energía varía dependiendo del material empleado y aumentará a medida que lo hace la brecha de banda. Lo que significa que cuanto más ancha sea la brecha de banda, más energía se necesitará suministrar para que se produzca la excitación electrónica [54].

Observando la figura 3.2, se puede afirmar que el TiO_2 necesita recibir una radiación con una longitud de onda aproximada de 400 nanómetros [55], mientras que la separación existente entre las bandas del CdS es menor y, por tanto, necesitaría una menor energía para llevar a cabo la transferencia de electrones. A nivel energético, todo hace indicar que el empleo de sulfuro de cadmio como fotocatalizador resulta más rentable que el uso de dióxido de titanio. Sin embargo, el gran inconveniente que presenta el CdS, y otros muchos materiales semiconductores, es que poseen partículas que podrían ser tóxicas. Esto no sucede en el TiO_2, que se ha convertido en el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones respetuosas con el medio ambiente por una serie de razones [54]:

- Posee una alta capacidad para descomponer una amplia gama de contaminantes orgánicos [56]. Estos están presentes en los lixiviados.
- Presenta una gran estabilidad química y fotoquímica. Es seguro.
- Es viable económicamente. Los costes del proceso pueden reducirse significativamente si se utiliza energía solar para activar la reacción.
- Es químicamente inerte, lo que significa que no resulta tóxico.

Estas razones son las que han hecho que el dióxido de titanio se haya convertido

en uno de los fotocatalizadores más empleados en la actualidad.

- **Fuente de luz.** Su función será proporcionar la energía suficiente para llevar a cabo el proceso requerido. La radiación absorbida por el fotocatalizador será visible, ultravioleta o infrarroja. En la figura 3.3, se muestra el espectro de la radiación solar.

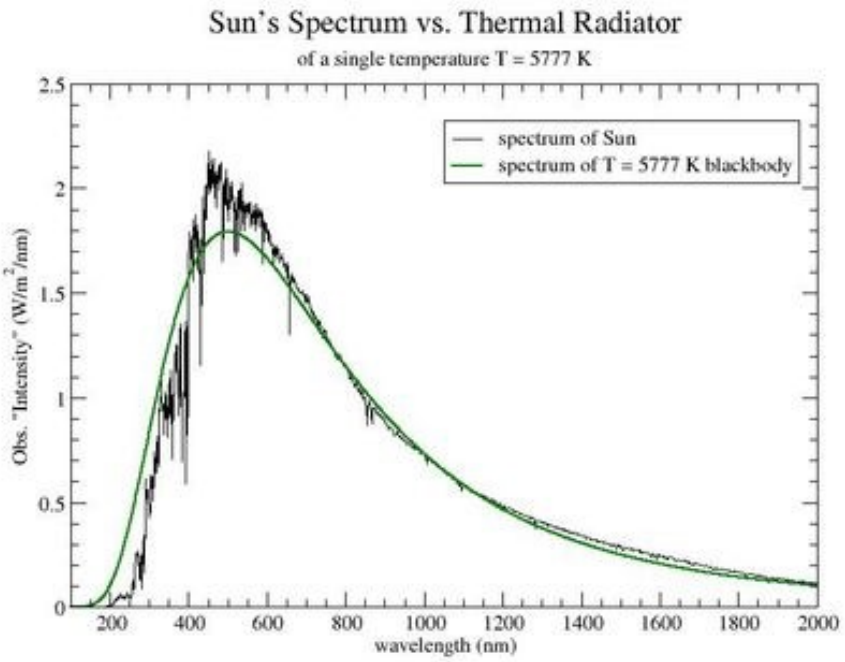


Figura 3.3: Espectro de la radiación solar [52].

En el presente proyecto, para que se produjese la transferencia de electrones de una banda a otra, el fotocatalizador de TiO_2 necesitaba longitudes de onda inferiores a 400 nanómetros [55]. Viendo el espectro electromagnético de la radiación solar, se observa que ese rango de valores es propio de la luz ultravioleta (UV). Esta se define como una radiación electromagnética con una longitud de onda que se sitúa entre el rango de los rayos gamma y la luz visible (100-400 nanómetros) y contiene energías de 3 a 124 eV aproximadamente [52]. Por este motivo, previamente se había definido esta tecnología como una fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y radiación UV.

3.2. Mecanismos del proceso de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y radiación UV

Como se dijo anteriormente, la fotocatálisis es un proceso complejo que implica diferentes pasos y un gran número de reacciones en serie y en paralelo.

En la figura 3.4, se muestra una visión general de los mecanismos implicados en esta tecnología, desde la irradiación luz ultravioleta hasta la generación de radicales hidroxilo y otros agentes oxidantes fuertes que facilitan la eliminación de los contaminantes en el agua, en lixiviados [52].

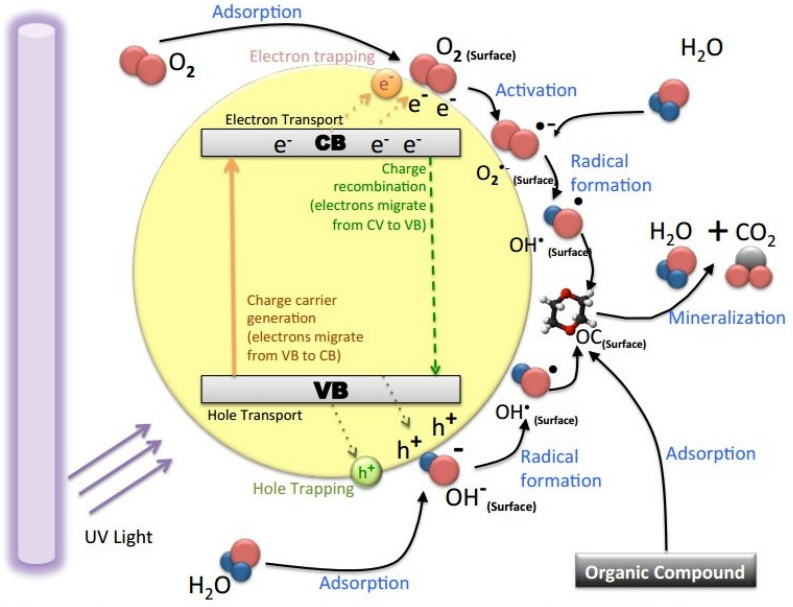


Figura 3.4: Esquema de los mecanismos que se producen en la fotocatálisis heterogénea [52]. En dicho esquema, CB hace referencia a la banda de conducción, mientras que VB hace referencia a la banda de valencia.

Los mecanismos implicados en esta tecnología son numerosos, entre los principales se encuentran:

1. Generación de portadores de carga

La conductividad existente en las moléculas del semiconductor de TiO_2 se produce como consecuencia de la exposición del mismo, a una fuente de luz

con un nivel de energía superior a su energía de gap. La energía proporcionada por una luz con una longitud de onda cercana a los 400 nanómetros (luz ultravioleta) garantiza la excitación de electrones en el fotocatalizador, permitiendo el movimiento de estos desde la banda de valencia hasta la banda de conducción [57]. Este movimiento, supone la aparición de un hueco, con carga positiva, en la banda de valencia y la presencia de un electrón, con carga negativa, en la banda de conducción. La reacción que tiene lugar en esta primera fase es la siguiente:

$$TiO_2 + hv \xrightarrow{\lambda<400nm} e^-_{CB} + h^+_{VB} \tag{3.2}$$

Entre los reactivos de la reacción se encuentra el TiO_2 que es el encargado de aumentar la velocidad de la reacción química gracias a la energía suministrada por la radiación ultravioleta procedente del Sol en forma de fotones (representados con hv). Como se explicó, el fotocatalizador (TiO_2) no se va a consumir durante la reacción [54].

Entre los productos de la reacción se encuentra, en la banda de conducción, un electrón (e^-_{CB}) procedente de la banda de valencia, en la cual se genera un hueco con carga positiva (h^+_{VB}) como consecuencia de la migración de dicho electrón.

No hay que olvidar que, durante todo el proceso de generación de los portadores de carga, es importante considerar la inestabilidad que puede existir entre el par electrón-hueco. Esto podría poner en riesgo la eficacia del tratamiento [58].

2. Transporte de carga

Durante esta fase tiene lugar la migración de carga desde la estructura de TiO_2, en la que se habían generado los portadores de carga, hasta la superficie más grande, en la que se alcanzarán interacciones con otros compuestos. Todo este proceso es posible gracias a la actividad fotocatalítica y se verá favorecido cuanta más energía de excitación se aplique al semiconductor de TiO_2 [52].

3. Captura de carga

En la superficie del fotocatalizador, los portadores de carga alcanzan una mayor estabilidad. Es importante realizar un diseño que haga que los mecanismos

de captura sean favorables para el proceso fotocatalítico global. De lo contrario, la efectividad del tratamiento podría verse afectada [52].

4. Recombinación de carga

Esta etapa es considerada como un efecto adverso en el proceso fotocatalítico, puesto que disminuye la probabilidad de mantener unas condiciones adecuadas para la oxidación de los contaminantes [59]. Cuando se produce una recombinación de carga, la producción de radicales hidroxilo se ve disminuida de manera significativa.

5. Mecanismos de superficie totales de TiO_2

En el tratamiento de contaminantes mediante un proceso de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y luz ultravioleta, se producen los dos mecanismos mostrados en la tabla .

1. Generación de especies activas

Estas especies cuentan con un elevado potencial de oxidación como consecuencia de la interacción que se produce entre los portadores de carga (e^-_{CB} , h^+_{VB}) con oxígeno adsorbido y con moléculas de agua [52]. Entre las especies activas generadas durante la fotocatálisis, podemos encontrar radicales hidroxilo ($HO^\bullet$) y también radicales superóxido ($O_2^{-\bullet}$) [54]. Estos últimos cuentan con una alta efectividad sobre otras especies altamente activas que se producen en una escala menor, como son electrones atrapados, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno [60]. Por ello, los radicales superóxido son considerados los más importantes del proceso fotocatalítico.

A continuación, vamos a estudiar las reacciones que propician la aparición de estas especies activas.

- **Radicales hidroxilo** ($HO^\bullet$). Las reacciones que producen esta especie altamente activa son las siguientes:

$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$$
$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow HO^\bullet$$

Otros estudios [61], afirman que la reacción que permite la generación de radicales hidroxilo es:

$$H_2O_2 + H^+ + e^-_{CB} \rightarrow HO^\bullet + H_2O$$

Lo que queda claro es que esta forma reactiva del ion hidróxido es una de las especies más importantes generadas a través del proceso fotocatalítico. Por este motivo, es considerado el principal oxidante responsable de la degradación de los compuestos orgánicos.

- **Radicales superóxido** ($O_2^{-\bullet}$). Este radical actúa predominantemente como una especie reductora. Se obtiene a partir del oxígeno que se encuentre en el agua o en el lixiviado a tratar según la siguiente reacción:

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$$
$$HO_2^- + h^+ \rightarrow O_2^{-\bullet} + H^+$$

2. Adsorción de sustancias contaminantes

El semiconductor es capaz de adsorber, a través de su superficie, los componentes tóxicos que encontramos en el lixiviado. Además, los huecos y los electrones que previamente habíamos generado, quedan atrapados en la superficie del fotocatalizador y son capaces de atacar a los contaminantes [52].

Tabla 3.2: Mecanismos que se producen en la fotocatálisis heterogénea.

En la tabla 3.3, se explican algunos de los numerosos parámetros que afectan directamente al proceso de fotocatálisis.

Parámetros que afectan al proceso de fotocatálisis					
pH de la solución					
En términos generales, este parámetro afecta de forma significativa a las propiedades superficiales del fotocalizador y a la forma química del compuesto a degradar. Luego cuanto mayor sea el control sobre el pH de la solución, mejor será la eficacia del tratamiento llevado a cabo [62].					
Temperatura de funcionamiento					
Un cambio en la temperatura del sistema fotocatalítico, no altera de manera apreciable la velocidad de reacción de las reacciones llevadas a cabo con esta tecnología. En el rango óptimo de temperatura del proceso de fotocatálisis, la energía de activación permanece estable. Este rango varía desde los 20°C hasta los 80°C [63]. Esta última temperatura, está basada en numerosas investigaciones y es la máxima permitida que nos garantiza un tratamiento adecuado y eficaz de los contaminantes a degradar.					
Morfología del TiO_2					
Se ha observado que el rendimiento fotocatalítico global del dióxido de titanio depende de algunos parámetros específicos tales como la cristalinidad, la fase, el tamaño de partícula y la superficie [64].					
Tipo de reactor seleccionado [52]					
El rendimiento global del sistema vendrá condicionado por una serie de características entre las que se encuentran la geometría, las propiedades ópticas, la distribución de la luz, el tipo de reactor empleado. Este último puede ser:					
	Ventajas	**Inconvenientes**		**Ventajas**	**Inconvenientes**
REACTOR DE LECHADA	○ *Partículas suspendidas y mezcladas completamente.* ○ *Alta transferencia de masa externa.* ○ *Superficie fotocatalítica ajustable.* ○ *Distribución uniforme del catalizador.* ○ *Baja pérdida hidráulica a través del mismo.*	○ *Requiere un tratamiento posterior de separación.* ○ *Dispersión y atenuación de la luz.*	***REACTOR DE MEDIOS FIJOS***	○ *Inmovilización del fotocatalizador sobre medios estacionarios dentro del reactor.* ○ *No requiere un tratamiento posterior de separación.* ○ *Permite el funcionamiento continuo del sistema de flujo continuo.*	○ *Cuenta con una superficie fotocatalítica limitada.* ○ *Tratamiento con una limitada efectividad.* ○ *No permite cambiar rápidamente el fotocatalizador en caso de avería.*

Tabla 3.3: Parámetros que afectan directamente al proceso de fotocatálisis.

El tratamiento de lixiviados de residuos sólidos haciendo uso de la fotocotálisis heterogénea, es el tema a tratar en el presente proyecto. Como se ha visto en el capítulo, las numerosas ventajas que ofrece el TiO_2 frente a otros semiconductores, lo convierten en el elegido para llevar a cabo la eliminación de contaminantes. También se tendrá que tener en cuenta la intensidad de la radiación de luz UV, pues de ella dependerá la activación de las reacciones que permitirán llevar a cabo el tratamiento.

Capítulo 4

Introducción al caso estudio

Índice

4.1. Introducción

El presente capítulo se centra en la normativa que se debe aplicar cuando se están tratando aguas residuales tan tóxicas como son los lixiviados. Conocer la legislación será fundamental para comprender por qué los lixiviados están considerados como sustancias potencialmente peligrosas.

En este capítulo también se explica por qué la gestión de los residuos sólidos tiene un papel decisivo en la generación de los lixiviados. En los últimos años, la forma más extendida de gestionar los residuos consiste en su almacenamiento en vertederos. Como se verá en el capítulo, esta forma de gestionar los residuos es un factor determinante en la formación de lixiviados. También se explican cuáles serían sus efectos negativos en el medio ambiente, si no se tratasen de una forma efectiva.

4.2. Legislación aplicable

Ante el aumento de problemas causados por los lixiviados, surge la necesidad de establecer una serie de requisitos que garanticen el correcto tratamiento de los mismos. Por ello se elabora una nueva legislación, que será aplicable a todos los vertederos del país, con el fin de reducir la problemática que origina la eliminación de los lixiviados.

La Decisión 2000/532/CE aprobada en el Parlamento Europeo, contiene un capítulo cuyo título es "Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos, de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para consumo humano y de agua para consumo industrial". Dentro de este capítulo, se encuentra un subcapítulo denominado "Lixiviados de vertedero", que engloba lixiviados que contienen sustancias peligrosas y no peligrosas. Esta información indica que los lixiviados aparecen catalogados como residuo en el apartado 19 07 de la Decisión 2000/532/CE [65].

Por lo tanto, el lixiviado se va a ver afectado por dos normativas. Por un lado, la relativa a vertederos, pues es ahí donde se produce y, por otro lado, la normativa relativa a vertidos. Esta última se aplica al lixiviado porque recordemos que este se definía como un efluente líquido altamente contaminante, susceptible de ser vertido al dominio público hidráulico.

4.2.1. Legislación relativa a vertederos

La regulación de la eliminación de residuos mediante depósitos en vertederos fue establecida por la Directiva 1999/31/CE [66]. En esta, se define lixiviado como cualquier líquido que percole a través de los residuos depositados y que sea emitido o esté contenido en un vertedero. Es necesario resaltar la importancia de los anexos I, II y III:

- Anexo I. Establece que se tomarán las medidas oportunas con respecto a las características del vertedero y a las condiciones meteorológicas con el fin de tratar los lixiviados recogidos del vertedero, de forma que se cumpla con la norma adecuada para su vertido.
- Anexo II. Establece cómo deben ser los criterios y procedimientos para la admisión de residuos. Este último incluye ensayos para determinar los valores límite de lixiviación que tienen los residuos que se van a depositar en los vertederos. Esto hace posible la clasificación de los mismos en función de la composición de los lixiviados que contengan.
- Anexo III. Establece cómo debe ser la vigilancia y el control de lixiviados. Se deberán recoger datos meteorológicos, así como muestras y análisis de los lixiviados.

4.2.2. Legislación relativa a vertidos

La legislación que se aplica a vertidos es bastante extensa. Por un lado, las aguas y los vertidos a las aguas, están regulados por la Directiva 2000/60/CE [67], con la que establecen un marco europeo de actuación común en la política de aguas. En cambio, a nivel estatal los vertidos están controlados por el Real Decreto 606/2003 [68], en el cual se establecen una serie de normativas que deberán aplicarse a todo tipo de vertidos a las aguas, entre los que se encuentran los lixiviados como se verá a continuación.

El capítulo II del Real Decreto 606/2003, expone la siguiente información:

A los efectos de la Ley de Aguas, se consideran vertidos los que se realicen directa o indirectamente en las aguas continentales, así como en el resto del dominio público hidráulico, cualquiera que sea el procedimiento o técnica utilizada. Son vertidos directos la emisión directa de contaminantes a las aguas continentales o a cualquier otro elemento del dominio público hidráulico, así

como la descarga de contaminantes en el agua subterránea mediante inyección sin percolación a través del suelo o del subsuelo. Son vertidos indirectos tanto los realizados en aguas superficiales a través de azarbes, redes de recolectores de recogida de aguas residuales o de aguas pluviales o por cualquier otro medio de desagüe, o a cualquier otro elemento del dominio público hidráulico, así como los realizados en aguas subterráneas mediante filtración a través del suelo o del subsuelo. Queda prohibido con carácter general, el vertido directo o indirecto de aguas y productos residuales susceptibles de contaminar las aguas continentales o cualquier otro elemento del dominio público hidráulico, salvo que se cuente con la previa autorización.

Al leer esta información, podemos afirmar que el capítulo II del Real Decreto 606/2003 abarca el vertido de lixiviados.

La autorización y la concesión de permisos que haría posible el vertido de residuos a nivel estatal, se encuentra regulada por la Ley 16/2002 [69] de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC), donde se fijarán los valores límite de emisión de sustancias contaminantes. La determinación de estos valores tendrá carácter obligatorio para las siguientes sustancias contaminantes:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos organoestánnicos.
4. Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático estén demostradas.
5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
6. Cianuros.
7. Metales y sus compuestos.
8. Arsénico y sus compuestos.
9. Biocidas y productos fitosanitarios.
10. Materias en suspensión.
11. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (nitratos y fosfatos)
12. Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros tales como DBO, DQO)

Además, se deberán limitar las sustancias peligrosas consideradas en el Real Decreto 606/2003. Estas sustancias, se muestran en la tabla [68].

LISTA I	LISTA II	LISTA PRIORITARIA
Mercurio	**Atrazina**	Alacloro
Cadmio	**Benceno**	Antraceno
Hexaclorociclohexano (HCH)	**Clorobenceno**	**Atrazina**
Tetracloruro de carbono	**Diclorobenceno**	**Benceno**
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	**Etilbenceno**	Difeniléteres bromados
Pentaclorofenol	Metoalacloro	Cadmio y sus compuestos
Aldrín, Dieldrín, Endrín, Isodrín	**Naftaleno**	Cloroalcanos
Hexaclorobenceno	Simazina	Clorofenvinfos
Hexaclorobutadieno	Terbutilazina	Cloropirifos
Cloroformo	**Tolueno**	**1,2-dicloroetano**
1,2-dicloroetano	Tributilestaño	**Diclorometano**
Tricloroetileno	**1,1,1-tricloroetano**	DEHP
Percloroetileno	**Xileno**	Diurón
Triclorobenceno	Cianuros totales	Endosulfán
	Fluoruros	Fluoranteno
	Arsénico total	**Hexaclorobenceno**
	Cobre disuelto	Hexaclorobutadieno
	Cromo total disuelto	Hexaclorociclohexano
	Níquel disuelto	Isoproturón
	Plomo disuelto	Plomo y sus compuestos
	Selenio disuelto	Mercurio y sus compuestos
	Cinc total	**Naftaleno**
		Níquel y sus compuestos
		Nonilfenoles
		Octilfenoles
		Pentaclorobenceno
		Pentaclorofenol
		Hidrocarburos poliaromáticos
		Simazina
		Compuestos del tributilín
		Triclorobencenos
		Triclorometano
		Trifluralina

Tabla 4.1: Lista de las sustancias peligrosas consideradas en el Real Decreto 606/2003 [68].

Estas sustancias se han clasificado en tres listas diferentes:

- La lista I, engloba las sustancias contenidas en la Orden del 12 de noviembre de 1987 sobre emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de sustancias peligrosas contenidas en vertidos de aguas residuales.
- La lista II hace referencia a las sustancias contenidas en el Real Decreto 995/2000 por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes.
- La lista prioritaria está integrada por las sustancias contenidas en la Decisión 2455/2001/CE aprobada en el Parlamento Europeo.

En la tabla 4.1, se han destacado los contaminantes que coincidían con los encontrados en la composición de los lixiviados mostrados en la tabla 1.4. Al encontrarse en una lista de residuos peligrosos, estas sustancias deberán limitarse por su elevada toxicidad.

4.3. Residuos sólidos

4.3.1. Introducción

Los residuos sólidos se definen como cualquier material en una gran variedad de materiales sólidos, también algunos líquidos, que se tiran o rechazan por estar gastados, ser inútiles, sin valor, o estar en exceso [3]. En este grupo se encuentran:

- **Residuos sólidos domésticos.** Consisten en residuos sólidos orgánicos e inorgánicos de zonas residenciales.
  - Fracción orgánica formada por materiales como residuos de comida, papel de todo tipo, cartón, plásticos de todos los tipos, textiles, goma, cuero, madera y residuos de jardín.
  - Fracción inorgánica formada por artículos como vidrio, cerámica, latas, aluminio, metales férreos, suciedad.
- **Residuos sólidos comerciales.** Consisten en residuos sólidos orgánicos e inorgánicos generados procedentes de establecimientos comerciales.

Los **residuos sólidos urbanos** (RSU) incluyen todos los residuos generados de viviendas residenciales, edificios de apartamentos, establecimientos comerciales y de negocios, instalaciones institucionales, actividades de construcción y demolición, servicios municipales y lugares de plantas de tratamiento [3].

Los **residuos sólidos agrícolas** son aquellos producidos por la crianza de plantas y animales, incluyendo estiércol, tallos, cáscaras y hojas [3].

Los **residuos industriales** son aquellos que generalmente son obtenidos de operaciones industriales o derivados de procesos de fabricación. Aquí se hace una distinción entre chatarra (materiales que se pueden reciclar con ganancias) y residuos sólidos (materiales que están más allá de un interés comercial)

		Tipo de residuo	**Instalaciones, actividades o localizaciones donde se generan**	**Tipos de residuos sólidos**	
RESIDUOS SÓLIDOS	**RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS**	Residuos sólidos domésticos	Zonas residenciales como viviendas aisladas y bloques.	Fracción orgánica: ✓ residuos de comida y de jardín ✓ papel y cartón de todo tipo ✓ plásticos de todo tipo ✓ textiles, goma, cuero, madera	Fracción inorgánica: ✓ vidrio ✓ cerámica ✓ latas ✓ aluminio, metales férreos
		Residuos sólidos comerciales	Establecimientos comerciales como tiendas o restaurantes.	Fracción orgánica: ✓ residuos de comida ✓ papel y cartón de todo tipo ✓ plásticos de todo tipo ✓ madera	Fracción inorgánica: ✓ vidrio ✓ metales férreos
		Residuos institucionales	Centros gubernamentales, escuelas, cárceles y hospitales.	A excepción de los residuos de fabricación de las cárceles y de los residuos sanitarios de hospitales, son similares a los residuos sólidos domésticos y comerciales.	
		Residuos de construcción y demolición	Lugares nuevos de construcción, de reparación/renovación de carreteras, derribos de edificios.	✓ madera ✓ suciedad	✓ acero ✓ ladrillos ✓ escayola ✓ vidrios rotos
		Residuos de servicios municipales	Limpieza de calles, limpieza de cuencas, parques y playas, otras zonas de recreo.	✓ residuos especiales (*) ✓ basuras de la calle ✓ barreduras de la calle ✓ residuos de cuencas	✓ recortes de árboles y plantas ✓ residuos generales de parques, playas y zonas de recreo
		Residuos de plantas de tratamiento	Aguas, aguas residuales y procesos de tratamiento industrial.	Residuos de plantas de tratamiento, compuestos principalmente de fangos.	
	Residuos agrícolas		Cosechas de campo, árboles frutales, viñedos, actividad ganadera intensiva, granjas.	✓ residuos de comida ✓ residuos agrícolas	✓ basura ✓ residuos peligrosos
	Residuos industriales		Construcción, fabricación ligera y pesada, refinerías, plantas químicas, centrales térmicas, demolición.	✓ residuos de procesos industriales ✓ materiales de chatarra ✓ residuos de comida ✓ cenizas	✓ basura ✓ residuos de demolición y construcción ✓ residuos especiales ✓ residuos peligrosos

(*) Los **residuos especiales** procedentes del ámbito doméstico y comercial normalmente son manipulados una vez se han separado del resto de residuos. Incluyen artículos voluminosos, electrodomésticos de consumo, productos de línea blanca, residuos de jardín, baterías y pilas, aceite y neumáticos. Hay que destacar que existe una gran variedad de pilas domésticas, entre las cuales encontramos alcalinas, de mercurio, plata, cinc, níquel y cadmio. Los metales presentes en dichas pilas, pueden convertirse en los responsables de la contaminación de ciertas aguas subterráneas por su presencia en el lixiviado.

Tabla 4.2: Clasificación de los residuos sólidos [3].

4.3.2. Gestión integral de los residuos sólidos

La gestión integral de residuos sólidos (GIRS) se define como la aplicación de técnicas, tecnologías y programas de gestión idóneos para alcanzar las metas y los objetivos específicos en la gestión de residuos [3]. Dentro de la misma, se establece una jerarquía basada en lo que dicta la agencia de protección ambiental con el fin de realizar una correcta gestión de los residuos sólidos. Esta jerarquía está formada por los elementos que se muestran en la tabla 4.3 [3].

Reducción en origen	Implica reducir la cantidad y/o toxicidad de los residuos que son generados en la actualidad. Dado que la reducción en origen es la forma más eficaz de reducir la cantidad de residuo generado, esta ocupa el rango más alto en la jerarquía de GIRS.
Reciclaje	Ocupa el segundo lugar en la jerarquía de GIRS e implica: ▪ Separación y recogida de materiales residuales. ▪ Preparación de materiales para la reutilización, reprocesamiento y transformación en nuevos productos. ▪ Reutilización, reprocesamiento y nueva fabricación de productos.
Transformación de residuos	Esta transformación supone la alteración de los residuos física, química o biológicamente. Entre los métodos empleados para la transformación de residuos, destacan la **incineración** y el **compostaje**. La transformación de residuos se utiliza: ▪ Para aumentar la eficacia de las operaciones de gestión de residuos. ▪ Para recuperar materiales reciclables y reutilizables. ▪ Para recuperar productos de conversión. ▪ Para alargar la duración de la capacidad de los vertederos.
Vertido	El **vertido** ocupa la posición más baja en la jerarquía de GIRS, pues representa la forma menos deseada de tratar los residuos debido al impacto ambiental y sobre la salud humana que estos pueden ocasionar. Pueden perjudicar el medio ambiente como consecuencia de la gran cantidad de sustancias peligrosas y difícilmente biodegradables que contienen. La finalidad de los vertederos es almacenar: ▪ Residuos sólidos que no pueden ser reciclados y no tienen ningún uso adicional. ▪ Materia residual que queda después de la separación de residuos sólidos en una instalación de recuperación de materiales. ▪ Materia residual resultante después de la recuperación de productos de conversión o energía.

Tabla 4.3: Clasificación de las distintas técnicas empleadas para llevar a cabo la gestión de los residuos sólidos.

En la figura 4.1, se puede observar cómo ha sido la evolución de los residuos

urbanos generados por habitante, entre los años 2000 y 2015. Si analizamos la gráfica, se aprecia una reducción bastante importante en cuanto a los residuos que se generaron en España durante el periodo de tiempo analizado. Esta disminución fue tan significativa, que la generación de residuos en España se situó por debajo de la generación media de residuos en el resto de países comunitarios. La gráfica también es un indicativo de que los residuos urbanos generados en España serán cada vez menores. Sin embargo, esto no quiere decir que estos residuos vayan a desaparecer.

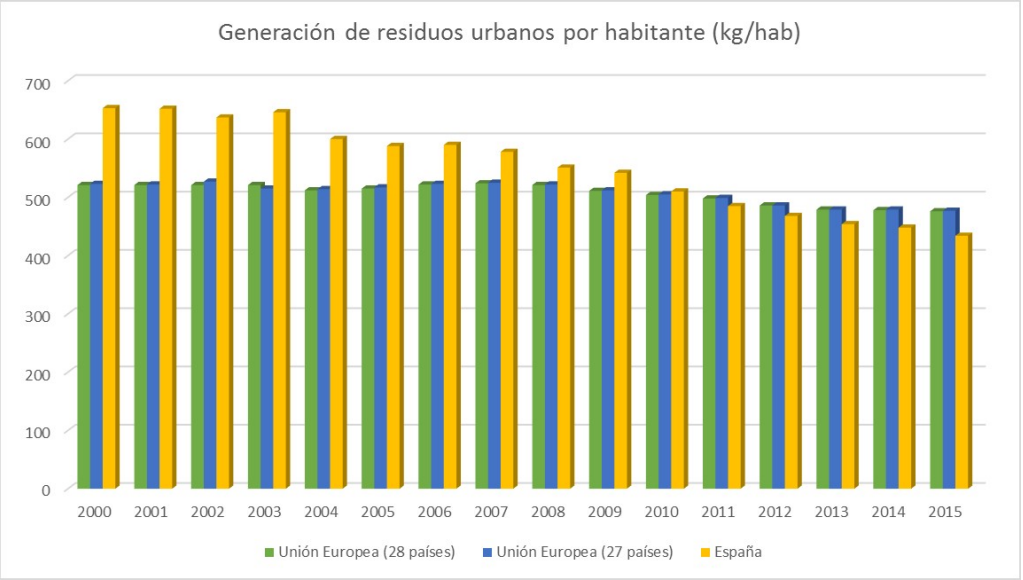


Figura 4.1: Representación gráfica de los residuos urbanos generados por cada ciudadano [70].

Existen una gran variedad de métodos que se emplean para llevar a cabo la gestión de los residuos sólidos urbanos, tal y como se puede apreciar en las dos figuras siguientes. En la primera de ellas, figura 4.2, se muestran cuáles son los tratamientos utilizados en los países de la Unión Europea. Con el paso de los años (desde el 2000 hasta el 2015) se puede apreciar una disminución bastante significativa en cuanto a la utilización del vertido como método para la gestión de residuos. Poco a poco, han aparecido nuevos métodos, distintos del vertido, en los que se tiene más en cuenta el cuidado del medio ambiente. Por este motivo, en la gráfica se ve que tratamientos como la incineración y el compostaje han ido ganando importancia con el paso de los años.

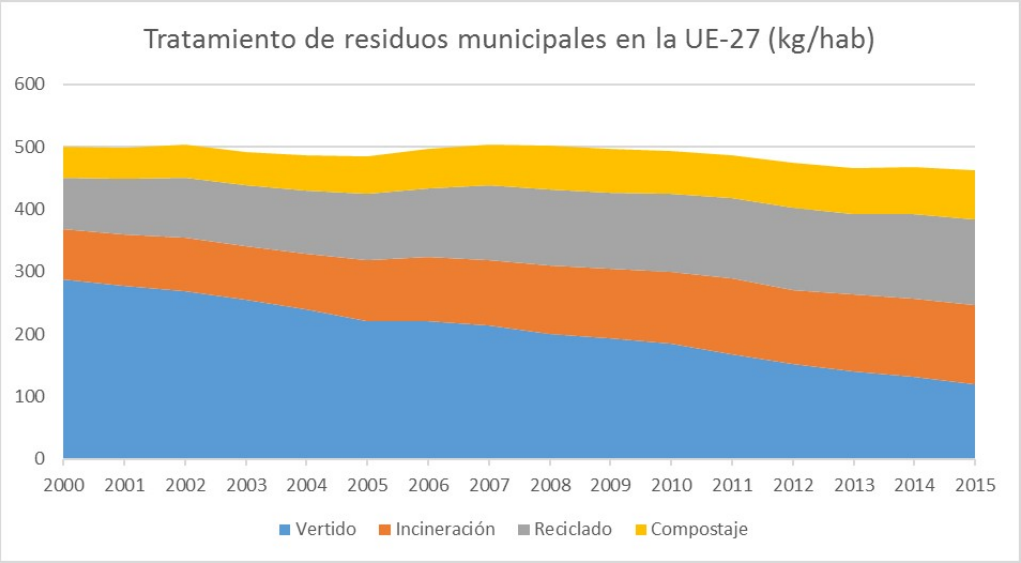


Figura 4.2: Comparativa entre los distintos métodos utilizados para tratar los residuos en Europa [70].

En cambio, si ahora se analiza la figura 4.3, se puede observar cómo es la gestión de los residuos sólidos urbanos en España. Como se aprecia, esta es bastante diferente a la empleada en el resto de países comunitarios.

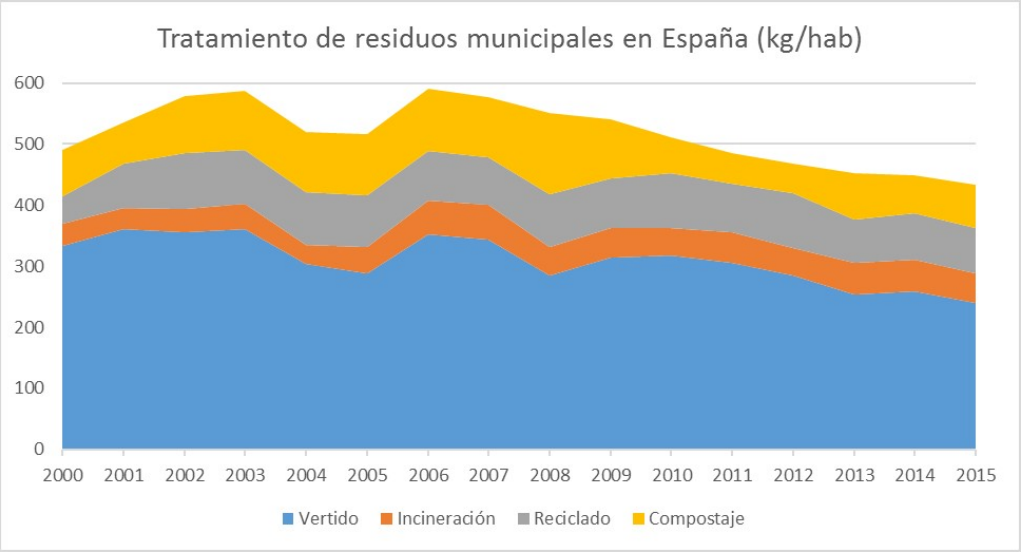


Figura 4.3: Comparativa entre los distintos métodos utilizados para tratar los residuos en España [70].

Si ahora se analiza la figura 4.3, se puede ver que entre los años 2000 y 2014, la evolución de las cantidades de residuos sólidos urbanos destinadas en España a cada uno de los distintos tipos de tratamiento se caracteriza por [71]:

- Reducción significativa (en torno al 28.8 %) de los residuos generados por habitante que son depositados en vertederos.
- Aumento de la cantidad de residuos por habitante que fueron incinerados (un incremento aproximado del 50 %).
- Incremento del 54,5 % de los residuos por habitante que fueron reciclados.
- Reducción en torno al 3,9 % de los residuos evacuados a plantas de compostaje.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se puede ver que en los últimos años el vertido ha sido el método más empleado en España para la gestión de los residuos sólidos urbanos. Como consecuencia de que España se haya convertido en uno de los países europeos que más utiliza el vertido para la eliminación de los residuos, se aprobó el Real Decreto 1481/2001 [72]. En este, se establecen una serie de obligaciones impuestas por la normativa comunitaria, que tienen como objetivo asegurar una correcta eliminación de los residuos mediante su evacuación en vertederos.

Los vertederos son la base del vertido de residuos y se definen como instalaciones físicas utilizadas para la evacuación, en los suelos de la superficie de la tierra, de los rechazos procedentes de los residuos sólidos [3].

La tabla 4.4, resume la clasificación de los distintos tipos de vertedero, de acuerdo a lo establecido en el Real Decreto 1481/2001 de 27 de diciembre.

Vertederos de residuos inertes	Estos vertederos se utilizan para el almacenamiento de residuos inertes. Estos residuos, cumplen lo siguiente: ▪ Los residuos inertes son aquellos residuos no peligrosos que no experimentan transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas. ▪ Los residuos inertes no son solubles ni combustibles, ni reaccionan física ni químicamente ni de ninguna otra manera, ni son biodegradables, ni afectan negativamente a otras materias con las cuales entran en contacto de forma que puedan dar lugar a contaminación del medio ambiente o perjudicar a la salud humana. ▪ La lixiviabilidad total, el contenido de contaminantes de los residuos y la ecotoxicidad del lixiviado deberán ser insignificantes, y en particular no deberán suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales y/o subterráneas. ▪ Son considerados residuos inertes los residuos de construcción y demolición.
Vertederos de residuos no peligrosos	En estos vertederos se encuentran los residuos que no figuran en la *Lista de residuos peligrosos* del anexo II del **Real Decreto 952/1997** de 20 de junio. Estos vertederos se dividen en tres subcategorías: 1. Vertederos de residuos inorgánicos con un bajo contenido en materia orgánica o biodegradable. En estos, se encuentran los residuos industriales con bajo contenido en materia biodegradable. Podemos distinguir: ✓ Vertederos de residuos inorgánicos no peligrosos que no cumplen los criterios de eliminación conjunta con los residuos peligrosos estables no reactivos. Estos criterios aparecen en el apartado 2.2.2 del Real Decreto 1481/2001. ✓ Vertederos de residuos inorgánicos no peligrosos que cumplen los criterios de eliminación conjunta con residuos peligrosos estables no reactivos. 2. Vertederos de residuos orgánicos no peligrosos. Podemos distinguir: ✓ Vertederos biorreactores. ✓ Vertederos para residuos orgánicos con tratamiento previo. 3. Vertederos de residuos mixtos no peligrosos con un contenido sustancial de materiales orgánicos biodegradables y de materiales inorgánicos.
Vertederos de residuos peligrosos	Si un residuo es peligroso, según lo establecido en la Lista de residuos peligrosos del anexo II del **Real Decreto 952/1997** de 20 de junio, y cumple los criterios de admisión en un vertedero de residuos peligrosos, podrá eliminarse en un vertedero de residuos peligrosos. Estos vertederos se dividen en dos subcategorías: 1. Vertederos de residuos peligrosos en superficie. 2. Instalaciones de almacenamiento subterráneo. En este tipo de vertederos se encuentran los residuos inestables o los estabilizados/solidificados.

Tabla 4.4: Clasificación de los distintos vertederos [72].

El factor económico, ha sido el que más ha potenciado la utilización de vertederos para la evacuación de los rechazos procedentes de los residuos sólidos urbanos. Pero el empleo excesivo de este método para la gestión de los residuos, ha propiciado que la contaminación procedente de estos vertederos se haya convertido en un problema a nivel mundial.

4.3.3. Efectos de los lixiviados en el medio ambiente

El principal problema que presenta el vertido de residuos sólidos en vertederos, es la formación de lixiviados y su acumulación en el fondo de los mismos. La gran cantidad de sustancias peligrosas que forman parte de la composición de los lixiviados, ha hecho que estos se hayan convertido en una fuente potencial de contaminación de suelos, aguas superficiales y aguas subterráneas, una vez que estos son liberados al medio ambiente. Todo esto ha provocado que también sean una amenaza a nivel mundial para los seres vivos, debido a su elevada toxicidad. A continuación, se van a explicar con más detalle los factores ambientales a los que suelen afectar los lixiviados.

Contaminación de aguas subterráneas

Esta contaminación se produce cuando el agua subterránea asciende en varias partes del vertedero. Como consecuencia de este movimiento, el contacto permanente que se produce entre el lixiviado (situado en el fondo del vertedero) y el agua subterránea, conduce a una contaminación significativa de parte del agua, con concentraciones de contaminantes que exceden los valores límite establecidos para agua potable [73].

La consecuencia de todo esto provocó un desarrollo en investigación y se descubrió que pequeñas cantidades de lixiviado pueden contaminar grandes cantidades de agua subterránea. Además, también se demostró que el agua subterránea con lixiviado contiene una serie de contaminantes que, si se encuentran en suficientes cantidades, pueden llegar a impedir su ingesta [74].

La peligrosidad del lixiviado es tan alta que, en caso de tener un pozo de suministro de agua que haya sido contaminado por lixiviado, este debe ser abandonado como ordena la agencia de protección ambiental desde 1991 [74].

Contaminación de aguas superficiales

Otro problema no menos importante que el anterior, es la contaminación que se produce en las aguas superficiales. Este problema es causado, bien por un contacto directo con el lixiviado o bien por la descarga a las mismas de acuíferos que contengan lixiviados [75]. Esta descarga de lixiviados en aguas superficiales, puede afectar de forma severa a los organismos presentes en la misma si el lixiviado presenta un

alto contenido en compuestos orgánicos, ya que esto supondría una reducción de la concentración de oxígeno disponible para estos seres vivos.

Contaminación de suelos

El suelo situado bajo el vertedero puede verse afectado por la presencia de lixiviados. De la misma forma, cualquier zona que entre en contacto con lixiviado, ya sea por contacto directo o indirecto a través de aguas superficiales o subterráneas, quedará contaminada produciéndose un aumento significativo de su salinidad. Esto supone un descenso en su calidad, que acabará afectando a los organismos presentes en dicho suelo [76].

Efectos en los seres vivos

La existencia de lixiviados a nivel mundial, supone un importante riesgo para la salud humana. Es un factor contaminante a tener muy en cuenta, por lo que resulta vital prevenir el contacto directo con el lixiviado o el contacto con el mismo a través de otra vía, entre las que se encuentran el suelo, las aguas subterráneas o las aguas superficiales contaminadas por los propios lixiviados.

Todos estos efectos demuestran, una vez más, la elevada peligrosidad presente en los lixiviados y lo vital que resulta un correcto tratamiento de los mismos con el fin de solucionar un problema de escala mundial.

Capítulo 5

Caso estudio

Índice

5.1. Introducción

El presente proyecto tiene la finalidad de demostrar la utilidad de un proceso físico-químico de oxidación avanzada, como es la fotocatálisis heterogénea, a la hora de tratar aguas residuales como son los lixiviados. El análisis de resultados y el diseño del reactor fotocatalítico se tratan en el siguiente capítulo que estará dividido en dos apartados.

En el primero de ellos se analizarán con detalle las muestras de lixiviado recogidas en las distintas balsas del vertedero de Alhendín (Granada). Estas muestras, que ya fueron objeto de investigación para la realización de una tesis, serán un indicativo de la compleja composición de los lixiviados del vertedero. La elevada toxicidad observada tras la caracterización del lixiviado, indicará que este no puede ser tratado directamente con un proceso de oxidación avanzada. De esta forma se justifican dos cosas. Por un lado, por qué es necesario llevar a cabo un pretratamiento de la muestra de agua residual y, por otro lado, por qué iba a ser necesaria la obtención de unos segundos datos. Estos datos, se obtendrían de una segunda tesis tal y como se explica en el siguiente párrafo. Además, en el propio apartado se razonará la elección de un proceso biológico de lechos inundados como pretratamiento más adecuado para tratar el lixiviado.

En el segundo apartado se tratará, con más en detalle, el tratamiento del lixiviado mediante la fotocatálisis heterogénea y el diseño del reactor. Es importante destacar que los datos utilizados en este apartado no son los mismos que los del vertedero de Alhendín, sino que el estudio se ha basado en unas muestras de lixiviado que ya sirvieron como objeto de investigación en otra tesis. En este caso, dichas muestras proceden de un vertedero de Florida (EEUU). Para poder diseñar el reactor fotocatalítico fue necesario utilizar los datos proporcionados en esta segunda tesis, ya que la elevada toxicidad presente en la composición del lixiviado del primer vertedero no permitía utilizar directamente esta tecnología. De modo que se tuvieron que asumir ciertas hipótesis. En primer lugar, se tuvo que suponer que la composición final del lixiviado procedente del vertedero de Alhendín iba a ser la composición inicial del lixiviado del vertedero de Florida. Para que esto fuese posible era necesario asumir, en segundo lugar, que el lixiviado de Alhendín previamente se había sometido a un pretratamiento biológico. De esta forma se lograría que su composición fuese lo más parecida posible a la de los datos del segundo vertedero. Finalmente, se asumiría

que el lixiviado utilizado en ambos tratamientos iba a ser el mismo, a pesar de que las muestras tomadas procediesen de distintos vertederos.

En el siguiente capítulo, se utilizarán los datos del vertedero de Florida para diseñar el reactor fotocatalítico y también para realizar un estudio económico, con el que se determinará si sería o no viable la realización del proyecto.

5.2. Caso estudio 1. Pretratamiento biológico

5.2.1. Caracterización de las muestras de lixiviado

Con el fin de comprender la problemática que supone el tratamiento de los lixiviados, se va a estudiar y analizar la composición de una serie de muestras de lixiviado provenientes de un vertedero. Este vertedero contiene los rechazos de la planta de recuperación y compostaje "Loma de Manzanares", ubicada en Alhendín (Granada).

El vertedero de rechazos lleva en funcionamiento desde 1999, tiempo suficiente para que los lixiviados allí presentes posean concentraciones elevadas de compuestos potencialmente contaminantes, como pueden ser las sustancias húmicas o las sustancias fúlvicas. En el siguiente plano del vertedero, se han señalado con color rojo dónde estarían situadas las distintas balsas de las que se extrajeron muestras para llevar a cabo la caracterización del lixiviado.

Se recogieron muestras de algunas de las balsas mostradas en la figura 1.10. Con dichas muestras se realizaron una serie de ensayos en el laboratorio con el objetivo de proporcionar una estimación, lo más fiable posible, de las características de los lixiviados presentes en el vertedero. Se llevaron a cabo análisis químicos de las muestras para determinar parámetros con los que caracterizar el lixiviado.

Antes de desarrollar una estrategia de tratamiento, es de vital importancia conocer cómo es la composición del lixiviado a tratar. Por este motivo, se tomaron una serie de muestras del lixiviado en las distintas balsas del vertedero para de esta forma conocer la caracterización del lixiviado mediante una serie de métodos y ensayos químicos.

Figura 5.1: Vista aérea del vertedero situado en las afueras de Alhendín [77].

Los resultados obtenidos tras las mediciones y análisis químicos realizados con el lixiviado de las muestras, se recogen en la tabla. Como se verá a continuación, las características de los lixiviados analizados son muy distintas dependiendo de la balsa en la que se encontraban antes de coger las muestras.

Como ya se comentó anteriormente, las características de los lixiviados fluctúan con el tiempo debido a factores como la antigüedad del vertedero, la época del año o la situación geográfica. Por ello, la estrategia desarrollada para tratar lixiviados variará de un vertedero a otro, y dependerá de los resultados obtenidos tras analizar las muestras tomadas. De esta forma, se podrá determinar cuál es la tecnología más adecuada para conseguir un tratamiento efectivo.

Parámetro	Balsa B1 (Febrero 2003-Noviembre 2004)		Balsa B4 (Diciembre 2003-Abril 2004)		Balsa B5 (Octubre 2004-Julio 2006)		Balsa B6 (Septiembre 2006)
	Media	**Rango**	**Media**	**Rango**	**Media**	**Rango**	**Valor puntual**
DQO (mg O_2/L)	50426.58	16150-74133	25350.00	22600-29100	30994.07	12158-51250	25375.00
DBO_5 (mg O_2/L)	27416.67	10000-39000	8100.00	6000-9000	5749.79	2556-19096	8066.67
DBO_5/DQO	0.56	0.49-0.62	0.32	0.27-0.37	0.18	0.09-0.37	0.32
SST (mg/L)	6149.17	1030-21360	490.87	161-988	1058.17	297-6510	715.00
SSV (mg/L)	3827.20	1030-10560	365.01	94-734	568.49	190-3270	420.00
SSF (mg/L)	2786.37	150-10800	125.86	67-254	489.67	88-3240	295.00
SDT (mg/L)	34673.85	13970-52853	34979.36	26882-40992	34469.78	14400-53653	35493.33
SDV (mg/L)	17377.03	9380-25595	16420.62	10541-20705	12555.89	5353-18907	11780.00
SDF (mg/L)	21437.59	12990-27580	18558.74	16341-20287	21841.67	9047-35000	23713.33
ST (mg/L)	40823.03	15000-71060	35470.22	27660-41980	35455.72	14708-58890	36208.33
STV (mg/L)	21763.68	10890-32680	16844.52	11196-21498	13124.38	5556-20650	12200.00
STF (mg/L)	28223.96	13140-58380	18625.70	16464-20483	22331.34	9152-38240	24008.33
NTK (mg/L)	2178.35	984-4108	4075.14	3035-4472	-	-	-
N-NH_4^+ (mg/L)	2114.47	854-3845	3717.52	2751-4083	1602.80	995-2634	1244.44
F^- (mg/L)	-	-	-	-	146.43	78-235	-
Cl^- (mg/L)	-	-	-	-	7298.08	3198-11213	-
Br^- (mg/L)	-	-	-	-	14.99	0-52	-
SO_4^{2-} (mg/L)	-	-	-	-	166.70	33-310	-
Na^+ (mg/L)	-	-	-	-	3759.51	1849-5479	-
K^+ (mg/L)	-	-	-	-	2354.23	1014-4542	-
Ca^{2+} (mg/L)	-	-	-	-	326.49	224-461	-
Mg^{2+} (mg/L)	-	-	-	-	296.59	175-485	-
pH	7.37	7.11-7.71	-	-	7.96	7.84-8.12	8.17

Tabla 5.1: Caracterización de los principales constituyentes del lixiviado, contenido en las distintas balsas analizadas en los periodos de muestreo. [77].

Las muestras de lixiviado recogidas en el vertedero de Alhendín, se tomaron de diferentes balsas de lixiviados, ubicadas en distintas zonas del vertedero. Antes de especificar cuál es el contenido de las balsas, es importante comentar que una gran parte de la materia orgánica de los residuos que llegan al vertedero, se destina a la producción de compost. Por ello, lo normal sería que los valores de los parámetros de DQO y DBO_5 obtenidos en la tabla 5.1 no fuesen muy elevados. Sin embargo, se observa que en la balsa B1 estos valores son significativamente altos. Esto tiene mucho que ver con su finalidad, pues está diseñada para recoger aguas de escorrentía y lixiviado de las pilas de compostaje. Por el contrario, las balsas B4, B5 y B6 solamente almacenan lixiviados, y por ello sus valores de materia orgánica se encuentran dentro del rango esperado.

(a) Balsa B4

(b) Balsa B6

(c) Balsa B5

Figura 5.2: Balsas de donde se recogieron las muestras de lixiviado [77]

En el lixiviado de cada una de las muestras analizadas, se muestran concentraciones bastante significativas de parámetros como la DQO, la DBO_5, los sólidos

presentes en el lixiviado o el nitrógeno. Para determinar la peligrosidad que supone el lixiviado contenido en las balsas del vertedero de Alhendín, es necesario analizar en detalle cada uno de estos parámetros. Además, el estudio y comparación de la composición obtenida en cada una de las balsas indicará cuáles son las más contaminadas, demostrando al mismo tiempo que existen diferencias relevantes en las características de los distintos lixiviados analizados.

Como ya se definió anteriormente, la demanda química de oxígeno (DQO) es una medida de toda la materia oxidable presente en el lixiviado [78]. Sin embargo, este parámetro también se puede definir como una medida de la materia orgánica presente en la muestra, pues estos compuestos son los que predominan y contribuyen en mayor medida a la DQO.

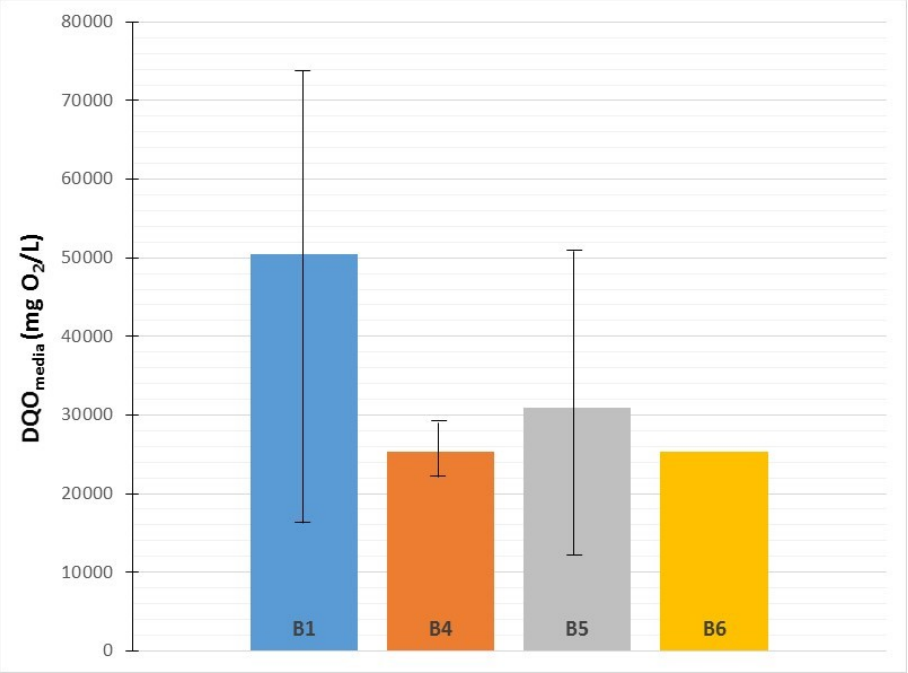


Figura 5.3: Comparativa de la concentración de DQO media obtenida en las distintas balsas analizadas en los periodos de muestreo.

La figura 5.3, permite comparar las distintas balsas en relación a los valores medios de DQO (DQO_{media}), medidos durante el periodo muestreado en cada una de las balsas. También se indica el valor máximo y mínimo de DQO encontrado en las balsas B1, B4 y B5. Debido a la falta de muestras, no es posible mostrar los valores máximo y mínimo de DQO de la balsa B6.

Si se analiza el parámetro de la DQO, se observa que las mayores concentraciones se dieron en la balsa B1, donde se llegaron a alcanzar máximos cercanos a 75000 mg O_2/L. Hay que recordar que la balsa B1 no solo almacenaba lixiviados, sino que también recogía aguas de escorrentía procedente de pilas de compostaje. Tal y como se dijo anteriormente, probablemente este compost sea el responsable de los niveles tan elevados de materia orgánica encontrados en el lixiviado. El resto de las balsas contenían lixiviado procedente únicamente del vertedero. Como previamente se comentó, una parte importante de la materia orgánica de los residuos que llegan al vertedero se ha empleado para producir compost. Por ello, no es de extrañar que la concentración media de DQO no alcance valores tan elevados como pasaba en la balsa B1. Estos valores se sitúan en torno a 25000-30000 mg O_2/L.

Otro factor a tener en cuenta para estudiar la caracterización de un lixiviado es la demanda biológica de oxígeno a los cinco días (DBO_5). Es un parámetro que se basa en la capacidad de los microorganismos para consumir compuestos orgánicos en un ambiente aeróbico [79]. Se utiliza para estimar la cantidad de compuestos orgánicos biodegradables de una muestra. Es necesario destacar que la DBO_5 no incluye la demanda biológica de oxígeno total (DBO), pues la oxidación biológica de la materia orgánica requiere más de cinco días para completarse. Sin embargo, este parámetro resulta bastante útil a la hora de hacer una aproximación de la cantidad de materia orgánica biodegradable, pues representa el 60-80 % de la DBO total [80].

La figura 5.4, permite comparar las distintas balsas en relación a los valores medios de DBO_5 (DBO_{5_media}), medidos durante el periodo muestreado en cada una de las balsas. También se indica el valor máximo y mínimo de DBO_5 encontrado en las balsas B1, B4 y B5. Debido a la falta de muestras, no es posible mostrar los valores máximo y mínimo de DBO_5 de la balsa B6.

A la vista de los resultados obtenidos tras analizar el parámetro de DBO_5, se aprecia que las balsas B4, B5 y B6 presentan valores parecidos, tal y como ocurría con la DQO. Su valor medio se encuentra entre 5000 y 8000 mg O_2/L, lo cual indica que la cantidad de compuestos orgánicos que son biodegradables en estas balsas es mucho menor que los presentes en el lixiviado de la balsa B1 donde se alcanzaron máximos cercanos a 40000 mg O_2/L. Esto último se debe de nuevo al

agua procedente de las pilas de compostaje.

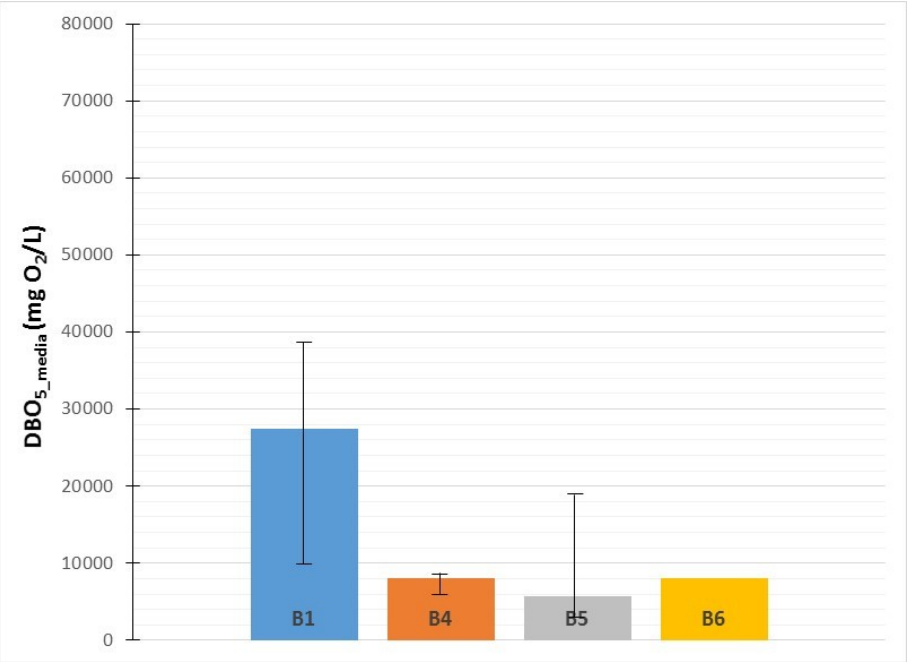


Figura 5.4: Comparativa de la concentración de DBO_5 media obtenida en las distintas balsas analizadas en los periodos de muestreo.

El factor de biodegradabilidad permite conocer la biodegradabilidad de la materia orgánica contenida en la muestra del lixiviado [81]. La figura 5.5, permite comparar las distintas balsas en relación a los valores medios del cociente DBO_5/DQO ($DBO_{5\_media}/DQO_{media}$), medidos durante el periodo muestreado en cada una de las balsas. También se indica el valor máximo y mínimo de este parámetro en las balsas B1, B4 y B5. Debido a la falta de muestras, no es posible mostrar los valores máximo y mínimo de DBO_5 de la balsa B6.

Los valores de este parámetro en las distintas balsas varían entre 0.19 y 0.54. Cuanto mayor sea el valor de dicho parámetro, mayor biodegradabilidad presenta la materia orgánica contenida en la muestra. Con los resultados del análisis, se puede observar que la balsa B1 contiene una elevada parte de materia orgánica biodegradable, es decir, almacena lixiviado fresco debido al aporte de materia orgánica fresca procedente de las pilas de compostaje. Esto no sucede en el resto de balsas.

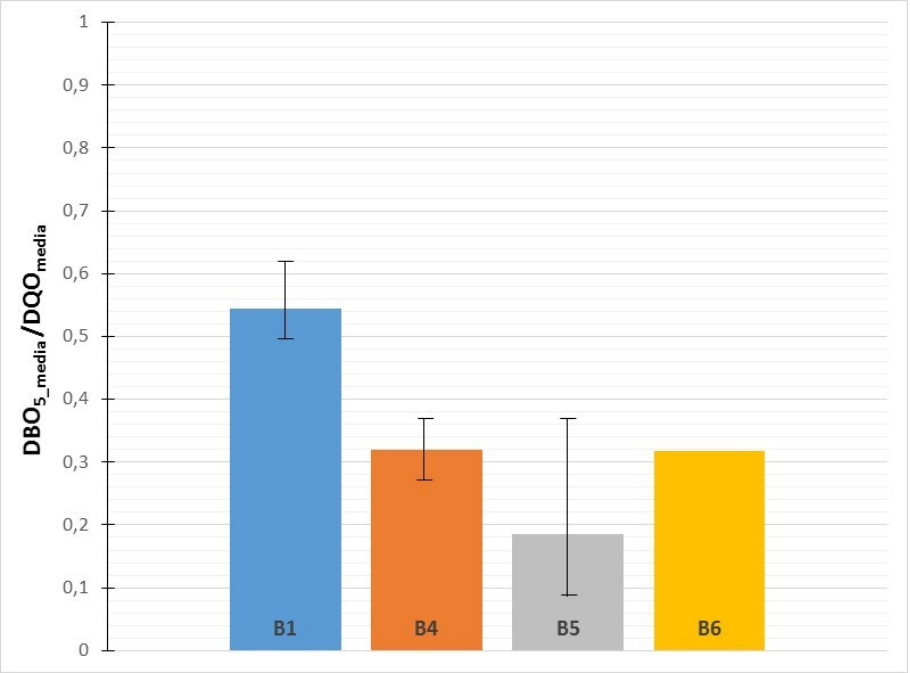


Figura 5.5: Comparativa de la relación DBO_5/DQO media obtenida en las distintas balsas analizadas en los periodos de muestreo.

Otro factor a tener muy en cuenta es la cantidad de sólidos presentes en la muestra de lixiviado. Clasificación de los sólidos [77]:

- Sólidos totales (ST). Parámetro que determina la cantidad total de sustancias sólidas presentes en una muestra de lixiviado. Son los residuos de material que quedan en un recipiente después de la evaporación de la muestra de lixiviado.
  - Sólidos totales volátiles (STV). Parámetro que determina la cantidad total de sustancias sólidas, de naturaleza orgánica, presentes en una muestra de lixiviado.
  - Sólidos totales fijos (STF). Parámetro que determina la cantidad total de sustancias sólidas, de naturaleza inorgánica, presentes en una muestra de lixiviado.
- Sólidos en suspensión totales (SST). Parámetro que determina la cantidad de partículas presentes en el lixiviado que poseen un tamaño superior a 0.45 micrómetros. Estas quedarían retenidas en un filtro con este tamaño de poro.
  - Sólidos en suspensión volátiles (STV). Parámetro que determina la fracción orgánica de los sólidos en suspensión que es eliminada por el biofiltro.

  - Sólidos en suspensión fijos (SSF). Parámetro que determina la fracción inorgánica de los sólidos en suspensión que es eliminada por el biofiltro.

- Sólidos disueltos totales (SDT). Parámetro que determina la cantidad de partículas presentes en el lixiviado que poseen un tamaño inferior a 0.45 micrómetros. Estas pasarían a través de un filtro de este tamaño de poro.

  - Sólidos disueltos volátiles (STV). Parámetro que determina la fracción orgánica de los sólidos disueltos que no es eliminada por el biofiltro.
  - Sólidos en suspensión fijos (SSF). Parámetro que determina la fracción inorgánica de los sólidos disueltos que no es eliminada por el biofiltro.

La figura 5.6 permite comparar las distintas balsas en relación a la proporción de la parte en suspensión (SST) y disuelta (SDT) contenida en cada una de las muestras de lixiviado, medidas durante el periodo muestreado.

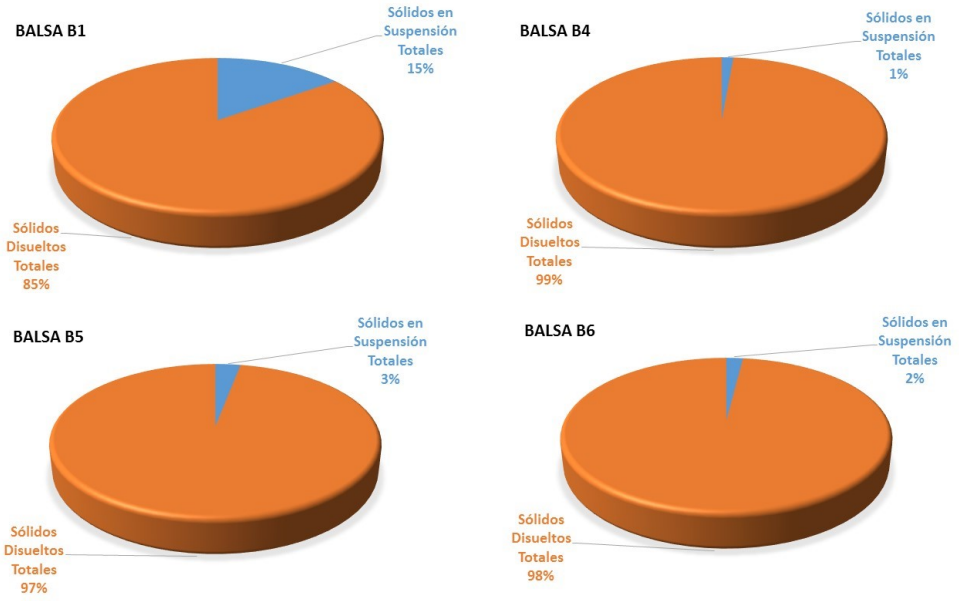


Figura 5.6: Proporción de los sólidos totales disueltos (SDT) y en suspensión (SST), contenidos en el lixiviado de las distintas balsas.

En todas las muestras de lixiviado analizadas se ve, por un lado, que la mayor parte de los sólidos totales se encuentra en forma disuelta (SDT). Por otra lado, se observa que los sólidos totales en suspensión (SST) comprenden una fracción muy pequeña. Esto tiene que ver bastante con la forma de almacenar el lixiviado. Este

se encuentra almacenado en balsas, lo que permite que se produzcan los fenómenos de sedimentación y deposición de la mayor parte de la materia particulada presente en el lixiviado [82]. Por lo tanto, la mayor parte de la materia orgánica del lixiviado se encontrará formada, casi en su totalidad, por materia orgánica disuelta. Es muy importante tener esto en cuenta a la hora de seleccionar un tratamiento, ya que la materia orgánica disuelta podría fraccionarse en ácidos húmicos y fúlvicos [83], que son compuestos recalcitrantes no biodegradables.

Otro parámetro a tener en cuenta es la cantidad de nitrógeno total. Se determina a partir del método Kjeldahl, que proporciona de forma conjunta el nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal. En los resultados obtenidos no se muestra el valor del nitrógeno orgánico contenido en la muestra. Esto quiere decir que el valor obtenido del nitrógeno amoniacal era muy próximo al del nitrógeno total Kjeldahl (NTK). Esto indica que el valor del nitrógeno orgánico era relativamente bajo.

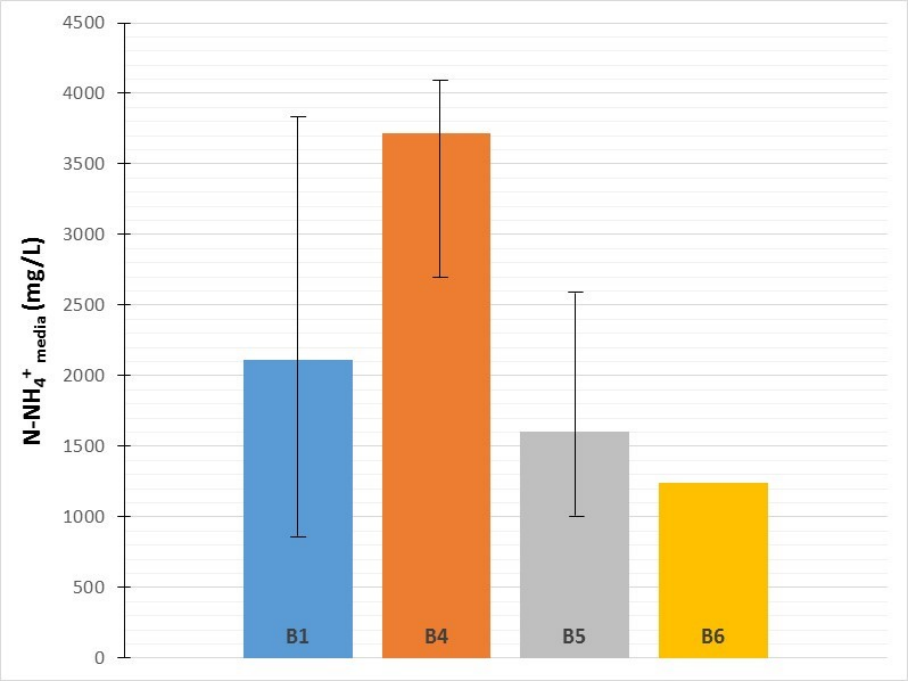


Figura 5.7: Comparativa de la concentración de N-NH_4^+ media obtenida en las distintas balsas analizadas en los periodos de muestreo.

La figura 5.7, permite comparar las distintas balsas en relación a los valores medios del nitrógeno en forma de amonio (también conocido como nitrógeno amoniacal, N-NH_4^+), medidos durante el periodo muestreado en cada una de las balsas.

También se indica el valor máximo y mínimo de este parámetro en las balsas B1, B4 y B5. Debido a la falta de muestras, no es posible mostrar los valores máximo y mínimo de DBO_5 de la balsa B6.

A la vista de los resultados, se aprecia que la concentración más elevada se da en la balsa B4, con un valor próximo a 41000 mg/L. La presencia de tanto nitrógeno amoniacal, puede llegar a suponer una dificultad añadida a la hora de tratar el lixiviado. Diversas investigaciones corroboran esta teoría demostrando que valores muy elevados de nitrógeno en forma de amonio, pueden llegar incluso a inhibir el tratamiento del lixiviado en el caso de utilizar un proceso biológico [84]. En este proyecto, se deberá tener muy en cuenta este parámetro a la hora de seleccionar una tecnología adecuada para tratar biológicamente el lixiviado.

5.2.2. Justificación del pretratamiento biológico empleado

Debido a su compleja composición y a sus características, el lixiviado es una de las aguas residuales más difíciles de tratar [85]. Como previamente se comentó, existe una amplia variedad de tecnologías para llevar a cabo el tratamiento de lixiviados, tanto físico-químicos, como biológicos o combinados. Debido a que la composición del lixiviado en cada vertedero es única [86], no es posible extrapolar el tratamiento empleado a otros vertederos. La elección del tipo de tratamiento adecuado, vendrá determinada por la caracterización del lixiviado una vez que se hayan analizado y estudiado los resultados obtenidos con las muestras. El sistema de tratamiento elegido deberá ofrecer cierta flexibilidad y velocidad para adaptarse a las condiciones cambiantes del entorno.

Habrá que tener en cuenta la fluctuación en la composición del lixiviado [87] y otros factores como la variabilidad estacional en su caudal [88], a la hora de seleccionar cuál es la tecnología que mejor se adapta para tratar nuestro lixiviado. Pero no solo hay que tener en cuenta estos dos factores, pues diversos estudios han llegado a la conclusión de que existe una estrecha relación entre la eficiencia del tratamiento seleccionado y la materia orgánica disuelta presente en el lixiviado [89]. Estos compuestos, suelen contener partículas refractarias como los ácidos húmicos o los ácidos fúlvicos, y ciertos estudios han demostrado que tratamientos físico-químicos degradan de forma eficiente estos componentes, mientras que los procesos biológicos no son capaces de hacerlo [90].

Por este motivo, la selección de la tecnología a utilizar viene en gran parte determinada por las características de la materia orgánica contenida en el lixiviado, expresada como el cociente DBO_5/DQO [91].

El lixiviado a tratar en este proyecto es el contenido en la balsa B5, cuyas características se muestran en la tabla 5.1. Observando los parámetros analizados tras los ensayos, se observa que el lixiviado contenido en la balsa B5 se encuentra altamente contaminado. Este agua residual tiene un contenido en materia orgánica muy por encima del límite establecido por la norma, tal y como se puede apreciar al ver la DQO. Por este motivo, va a ser necesario llevar a cabo el tratamiento del lixiviado. Sin embargo, debido a la elevada demanda química de oxígeno del lixiviado, inicialmente será necesario llevar a cabo un pretratamiento del mismo. Con este pretratamiento, se persigue una importante reducción en la DQO hasta un valor aceptable para poder utilizar, a continuación, un proceso físico-químico como es la fotocatálisis heterogénea.

Para determinar qué tipo de pretratamiento es el más adecuado, se utiliza el factor de biodegradabilidad. Para el lixiviado contenido en la balsa B5, si se toma un valor de 18000 mg O_2/L de DQO, este parámetro proporciona un valor de 0.32 [92]. Así se demuestra que el lixiviado a tratar se encuentra dentro del rango de aplicación de los sistemas de tratamiento biológicos.

Los tratamientos biológicos se han utilizado más para el tratamiento de lixiviados frescos [93], ya que una gran parte de la materia orgánica contenida en los mismos es fácilmente biodegradable. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que, debido a la compleja composición del lixiviado, este no está extinto de contener compuestos tóxicos como los metales pesados o de tener elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal. La eficiencia del proceso biológico puede verse afectada por la presencia de dichos compuestos [94].

El proceso biológico puede ser tanto aerobio como anaerobio. Los tratamientos biológicos anaerobios para el tratamiento de lixiviados presentan una serie de ventajas sobre los aerobios tal y como se muestra en la tabla 1.7.

Al mismo tiempo, los procesos biológicos se pueden dividir en sistemas de cultivo en suspensión y en sistemas de biopelícula fija. Si se comparan ambos sistemas, los procesos biológicos de biopelícula fija tienen un uso más extendido para el tratamiento de lixiviados debido a una serie de motivos [95]:

- Presentan una mayor resistencia frente a agentes tóxicos.
- Presentan una mayor sensibilidad a las bajas temperaturas.
- A igual volumen tienen mayor rendimiento.

Por todas estas ventajas, y debido a la composición del lixiviado a tratar, realizar un pretratamiento con un sistema biológico de biopelícula es la mejor opción. Dentro de estos sistemas, la tecnología que presenta más ventajas a la hora de tratar un lixiviado con unas características similares al de la balsa B5, es el sistema de lechos inundados. Esto supuesto se razonará a continuación.

5.2.3. Proceso biológico de biopelícula de lechos inundados

5.2.3.1. Introducción

La utilización de estos sistemas para llevar a cabo tratamientos de lixiviados comenzó con una primera aplicación para tratar aguas residuales, tal y como muestran los estudios realizados por [96]. Los resultados fueron positivos, pues la presencia de materia orgánica y nitrógeno presente en el agua residual analizada había disminuido considerablemente. Posteriormente, también se ha estudiado la eficiencia de esta tecnología a la hora de eliminar nitratos en las aguas subterráneas. Como en el primer caso, se obtuvieron buenos resultados.

Por ello, se planteó como hipótesis la aplicación de lechos inundados para el tratamiento de lixiviados, pues en estas aguas residuales altamente contaminadas, es necesario eliminar de forma simultánea materia orgánica, nitrógeno y metales pesados. Recientes estudios han corroborado esta hipótesis, ya que han utilizado esta tecnología para tratar lixiviados de residuos peligrosos, logrando una eficiencia elevada a la hora de eliminar DQO y a la hora de oxidar el nitrógeno amoniacal [97].

5.2.3.2. Definición de la tecnología y funcionamiento

Los filtros sumergidos o lechos inundados, también se conocen como biofiltros. Este último nombre se les ha otorgado porque son sistemas que combinan la retención de sólidos en suspensión presentes en el lixiviado a tratar, con el proceso biológico de depuración del mismo llevado a cabo por una serie microorganismos adheridos al sustrato [98].

La base del tratamiento biológico de aguas residuales utilizando lechos inundados se basa en la formación de una biopelícula. El concepto de biopelícula se podría definir como células microbianas, adheridas a un sustrato e inmovilizadas en una matriz tridimensional de polímeros extracelulares, formando un ecosistema funcional independiente homeostáticamente regulado [99].

La biopelícula se puede obtener inoculando los microorganismos adecuados o bien, utilizando los propios microorganismos presentes en el agua residual [100]. Este último procedimiento permite un ahorro en costes, al mismo tiempo que reduce el tiempo de puesta en marcha del sistema biológico. Para la formación de la biopelícula, será necesario utilizar un medio soporte (también llamado sustrato). Sobre este, se produce el crecimiento de los microorganismos y la posterior formación de la biopelícula. Se puede decir que, tras una serie de etapas la biopelícula queda adherida al material soporte [101]. Tanto la eficiencia del tratamiento de lechos inundados como la propia adherencia de la biopelícula, dependerá en gran medida del sustrato seleccionado [102], que puede ser de origen natural como arena, grava, cerámica, ladrillo refractario, o de origen sintético como vidrio, polietileno, PVC [103]. Diversas investigaciones han demostrado que ciertos sustratos también cumplen la función de depurar el efluente [103].

Las funciones del biofiltro son, por un lado, eliminar los contaminantes contenidos en el lixiviado como son la materia orgánica y el nitrógeno (la eliminación del nitrógeno amoniacal se llevará a cabo en procesos de nitrificación-desnitrificación conectando en serie un reactor aerobio y otro anaerobio) y, por otro lado, también cumple la función de filtrar los sólidos en suspensión presentes en el lixiviado. Es imporante recordar que la nitrificación es el proceso de oxidación de amonio a nitrato, mientras que la desnitrificación es el proceso de oxidación de nitrato a nitrógeno gas. La rugosidad de la biopelícula y el empaquetamiento compacto del material

soporte, son factores determinantes para eliminar estos sólidos en suspensión [101].

Para comprender mejor cómo funciona este proceso, en la figura 5.8 se muestra un filtro percolador con biopelícula fija. Entre los distintos componentes se encuentra la bomba de aire, que permite la nitrificación del agua residual en la parte inferior del reactor. En un lecho inundado, la biopelícula funcionaría de forma similar. Se adheriría al medio soporte con el objetivo de degradar la mayor cantidad posible de materia orgánica, cada vez que entrase en contacto con el agua residual.

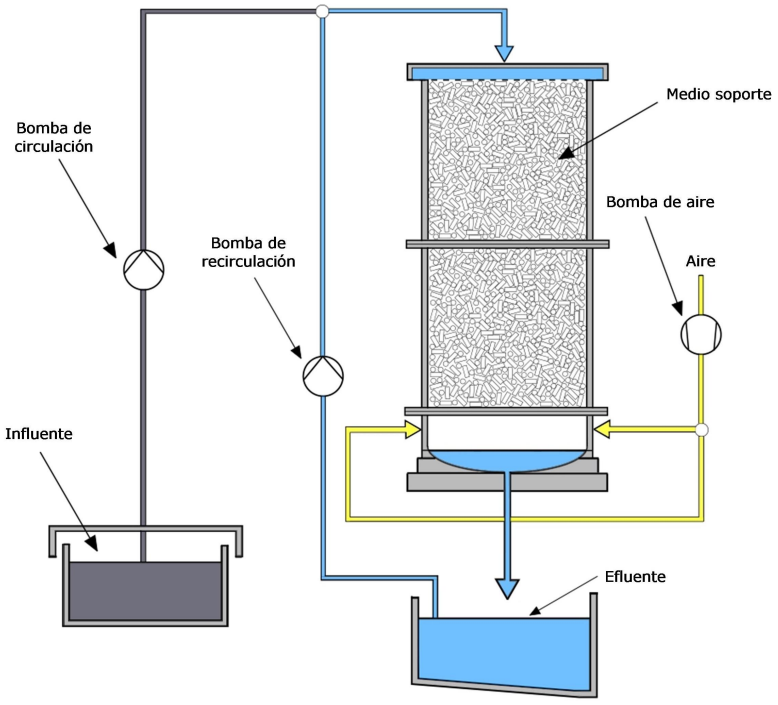


Figura 5.8: Esquema del funcionamiento de un filtro percolador con biopelícula fija [104].

De modo que los procesos de lechos inundados con biopelícula realizan dos funciones al mismo tiempo. Esta es una de las ventajas por las que estos sistemas biológicos se están utilizando cada vez con mayor frecuencia a la hora de tratar lixiviados.

Una de las desventajas que presenta esta tecnología es la necesidad de un lavado periódico del biofiltro para evitar, por un lado, una excesiva pérdida de carga en el tratamiento y, por otro lado, una posible disminución en la eficiencia de eliminación

[98]. La limpieza periódica del biofiltro surge como consecuencia del crecimiento de la biomasa que constituye la biopelícula y del aumento de sólidos en suspensión retenidos por el biofiltro. Esta quizás sea la principal desventaja de esta tecnología. Sin embargo, las numerosas ventajas que ofrecen estos sistemas, los han convertido en una tecnología a tener muy en cuenta a la hora de tratar aguas residuales como los lixiviados. Estas ventajas [98] son:

- Permite una puesta en marcha rápida. Incluso después de varios meses parados, pueden volver a activarse con rapidez.
- Una característica propia de muchos lixiviados es presentar un factor de biodegradabilidad bajo. Esto puede suponer un impedimento si se quiere realizar un tratamiento mediante un proceso biológico. Sin embargo, el sistema de lechos inundados no tiene este problema, ya que incluso en estas situaciones sigue proporcionando buenos resultados. Esto lo podemos ver en el lixiviado estudiado.
- Toleran bien las sustancias tóxicas y soportan la presencia de muchos inhibidores. Los lixiviados están compuestos por sustancias altamente tóxicas y con frecuencia poseen inhibidores.
- Son capaces de adaptarse a alteraciones moderadas en el caudal gracias a que la biomasa se encuentra adherida a un soporte. También se adaptan con facilidad a aguas residuales diluidas y concentradas, como pueden ser los lixiviados.
- El diseño modular de estos sistemas permite que se adapten fácilmente a las variaciones estacionales, de caudal o de carga contaminante. Estas variaciones son típicas de lixiviados.
- Permiten controlar los efectos negativos de olores que encontramos en lixiviados, gracias a la facilidad que presentan para ser cubiertas. Esto también minimiza el impacto visual.
- Facilidad de mantenimiento y explotación.

5.2.4. Consideraciones negativas de los procesos biológicos

Cuando se lleva a cabo un tratamiento biológico hay que tener en cuenta ciertos aspectos. Uno de los aspectos a tener más en cuenta, es la concentración de nitrógeno amoniacal presente en el agua a tratar. Este factor es determinante, pues la

eficiencia de la tecnología empleada dependerá del mismo, sobre todo si se están tratando aguas residuales tan altamente contaminadas como son los lixiviados.

Diversas investigaciones confirman que los microorganismos presentes en los sistemas biológicos, pueden verse afectados por la toxicidad que provocan altas concentraciones de nitrógeno amoniacal en el agua tratar. De modo que esto puede influir negativamente en la eficiencia del tratamiento e incluso puede llegar a inhibir la eliminación de sustancias tóxicas [84]. Cabe destacar que esta eliminación es llevada a cabo por los propios microorganismos.

Otro aspecto a tener en cuenta es qué tipo de materia orgánica contiene el lixiviado. Ciertos estudios han estimado que en torno al 90-95 % de los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado, son de composición desconocida [74]. Esto demuestra, una vez más, el alto grado de complejidad que caracteriza a estas aguas residuales. Una gran parte de estos compuestos está formada por componentes residuales solubles obtenidos a partir de la descomposición de la fracción biodegradable de los residuos [105]. Entre estos componentes podemos encontrar ácidos grasos volátiles, que son fácilmente biodegradables [13]. Sin embargo, es realmente indispensable tener en cuenta los componentes que no lo son.

En la materia orgánica de los lixiviados procedentes de los vertederos, existen numerosos compuestos que presentan resistencia a la biodegradación. Dentro de los más resistentes se encuentran los compuestos de peso molecular medio, pero sobre todo destacan los compuestos de alto peso molecular. El primer grupo lo componen sustancias similares a ácidos fúlvicos y compuestos con grupos carboxílicos e hidroxilo aromáticos. En el segundo de ellos se encuentran carbohidratos, proteínas y sustancias húmicas, que son orgánicos altamente refractarios y posiblemente originados a partir de celulosa [106]. La celulosa fácilmente se encuentra en todos los vertederos, pues está presente en las bolsas de plástico de los residuos.

Debido a la alta toxicidad y a la baja biodegradabilidad de estos compuestos orgánicos altamente refractarios, no va a ser posible eliminarlos con procesos biológicos [90]. Se hace necesario el empleo de una tecnología más avanzada para poder eliminar estos compuestos contenidos en el lixiviado. Por ello, en el capítulo siguiente se realizará el diseño de un reactor fotocatalítico para poder eliminarlos por medio

de la fotocatálisis heterogénea.

Como ya se dijo al comienzo del caso estudio, las concentraciones iniciales presentes en el lixiviado, no permitían tratarlo directamente con fotocatálisis. Es por este motivo por el que se decidió que era necesario utilizar previamente un pretratamiento. De modo que, una vez finalizado el pretratamiento, las concentraciones del lixiviado se encontrarían dentro del rango aceptable para poder tratarlo con fotocatálisis. Con esta tecnología se persigue reducir todos los compuestos tóxicos que el pretratamiento no fue capaz de eliminar.

Para conocer cuál es la eficiencia de eliminación del pretratamiento biológico utilizado, se llevó a cabo un estudio funcionando en modo discontinuo [77]. Con los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que en torno al 40 % de la DQO no es biodegradable. Esto significa que los máximos rendimientos que se pueden alcanzar con el sistema de lechos inundados serían del 55-60 % de la DQO y del 83-97 % de la DBO_5 (resultado basado también en ensayos).

Sin embargo, como se verá más adelante, para poder utilizar los datos del vertedero de Florida, va a ser necesario suponer que el pretratamiento tuvo una eficiencia de eliminación de la DQO del 60-70 %.

5.3. Caso estudio 2. Tratamiento físico-químico

5.3.1. Caracterización de las muestras de lixiviado

Para continuar estudiando y analizando la compleja caracterización de los lixiviados, en esta segunda parte del caso estudio se tomarán muestras de lixiviado de un nuevo vertedero. Sin embargo, para poder continuar con el tratamiento iniciado en el caso de estudio 1, se va a considerar que el lixiviado continúa siendo el mismo. Se asumirá, por tanto, que la composición final del lixiviado del vertedero de Alhendín, obtenida tras el tratamiento biológico, es la composición inicial del lixiviado muestreado en este nuevo vertedero. De este modo se relacionan los datos de lixiviado proporcionados por las dos referencias utilizadas para la realización de este proyecto.

Las nuevas muestras de lixiviado fueron tomadas del vertedero sanitario Monarch Hill, ubicado en Pompano Beach (Florida). Estas instalaciones llevan en funcionamiento desde 1965. El punto de recogida de las muestras de lixiviado fue la balsa B1, señalado en la figura 5.9.

Figura 5.9: Vista aérea del vertedero de Monarch Hill [107].

La instalación almacena el lixiviado en balsas para posteriormente descargarlo a un sistema de alcantarillado sanitario. Este sistema permite una adecuada circulación del lixiviado hasta llegar a la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales del norte del condado de Broward, mostrada en la figura 5.10.

Figura 5.10: Vista aérea de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales del Condado de Broward [107].

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales únicamente acepta el lixiviado procedente del vertedero si la composición del mismo no supera los límites establecidos en la tabla 5.2. El cumplimiento de los valores establecidos en la norma se convierte en una tarea complicada cuando se está trabajando con lixiviados. Como ya se dijo anteriormente, su alto contenido en sustancias contaminantes difícilmente biodegradables, lo convierten en una de las aguas residuales más difíciles de tratar. Por ello, es vital la utilización de una tecnología eficiente y avanzada que permita eliminar la mayor parte de los compuestos orgánicos refractarios presentes en el lixiviado. Se considerará que el sistema empleado es efectivo, siempre y cuando permita alcanzar los estándares que dictan la norma.

Las muestras tomadas, se trasladaron a un laboratorio para poder llevar a cabo

Parámetro	Límite de descarga en el Condado de Broward	Valores típicos del lixiviado de Monarch Hill
DQO (mg O_2/L)	800	5700
DBO_5 (mg O_2/L)	400	700
N-NH_4^+ (mg/L)	25-70	1600
SST (mg/L)	400	-
NKT (mg/L)	30-100	-

Tabla 5.2: Comparativa entre valores típicos del lixiviado de Monarch Hill y los límites de descarga del Condado de Broward. [107]

los ensayos químicos pertinentes. Tras la finalización de estos ensayos se obtuvo una precisa caracterización del lixiviado, que nos permitiría estudiar cuál sería la tecnología más apropiada para llevar a cabo el tratamiento del mismo. Los resultados se muestran en las tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8.

Muestra 1 (30-09-2011)						
Datos	Volumen de lixiviado		Dosis de catalizador		Máxima temperatura	
	8 litros		4 g/L TiO_2		36.7°C	
Parámetros analizados	Tiempo (horas)	pH	DQO (mg O_2/L)	Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)	Alcalinidad (mg/L)	Color (PCU)
	0	8.35	6246.25	1712.50	4625	1125
	4	9.12	5971.67	1240.00	4000	1050
	8	9.11	5820.84	872.50	2813	1050
	12	9.16	5735.00	663.54	1906	963
	16	9.11	5445.00	451.88	1250	875
	20	9.00	5083.34	371.75	1000	875
	24	8.93	4878.34	306.13	863	788

Tabla 5.3: Caracterización del lixiviado de la muestra 1, tras 24 horas de tratamiento [107].

Muestra 2 (26-11-2012)						
Datos	Volumen de lixiviado		Dosis de catalizador		Máxima temperatura	
	8 litros		10 g/L TiO_2		37.1°C	
Parámetros analizados	Tiempo (horas)	pH	DQO (mg O_2/L)	Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)	Alcalinidad (mg/L)	Color (PCU)
	0	7.71	5947.50	1670.00	4375	813
	4	9.07	5343.30	1380.00	3750	800
	8	9.04	5080.00	1040.00	2750	750
	12	9.10	4861.70	709.50	1750	725
	16	9.01	4513.35	538.50	1075	700
	20	8.61	4473.30	511.00	1100	650
	24	8.76	4325.25	441.00	650	525

Tabla 5.4: Caracterización del lixiviado de la muestra 2, tras 24 horas de tratamiento [107].

Muestra 3 (09-03-2012)						
Datos	**Volumen de lixiviado**		**Dosis de catalizador**		**Máxima temperatura**	
	8 litros		16 g/L TiO_2		35.7°C	
Parámetros analizados	**Tiempo (horas)**	**pH**	**DQO (mg O_2/L)**	**Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)**	**Alcalinidad (mg/L)**	**Color (PCU)**
	0	7.63	5268.00	1306.00	3563	825
	4	8.91	4930.00	1226.50	3250	700
	8	8.95	4830.00	1120.00	2500	675
	12	9.08	4450.00	964.50	2188	675
	16	9.07	4205.00	865.00	2000	675
	20	9.10	4070.00	745.50	2063	650
	24	8.99	3885.00	632.00	1563	600

Tabla 5.5: Caracterización del lixiviado de la muestra 3, tras 24 horas de tratamiento [107].

Muestra 4 (09-03-2012)						
Datos	**Volumen de lixiviado**		**Dosis de catalizador**		**Máxima temperatura**	
	8 litros		25 g/L TiO_2		36.0°C	
Parámetros analizados	**Tiempo (horas)**	**pH**	**DQO (mg O_2/L)**	**Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)**	**Alcalinidad (mg/L)**	**Color (PCU)**
	0	7.54	5360.00	1380.00	3563	788
	4	8.73	4785.00	1275.00	3415	625
	8	8.87	4475.00	1015.00	2750	575
	12	8.90	4215.00	900.00	2565	575
	16	8.88	3835.00	895.00	2565	550
	20	8.82	3660.00	795.00	2440	550
	24	8.79	3540.00	705.00	1938	525

Tabla 5.6: Caracterización del lixiviado de la muestra 4, tras 24 horas de tratamiento [107].

Muestra 5 (18-07-2011)						
Datos	**Volumen de lixiviado**		**Dosis de catalizador**		**Máxima temperatura**	
	8 litros		30 g/L TiO_2		36.8°C	
Parámetros analizados	**Tiempo (horas)**	**pH**	**DQO (mg O_2/L)**	**Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)**	**Alcalinidad (mg/L)**	**Color (PCU)**
	0	7.70	6135.00	1635.00	4125	756
	4	9.11	5725.00	1455.00	3000	500
	8	9.08	5370.00	1325.00	2688	500
	12	9.00	5150.00	1155.00	1875	500
	16	9.00	4783.50	1042.50	1615	450
	20	9.00	4625.00	956.50	1317	438
	24	8.92	4370.00	850.00	1062	425

Tabla 5.7: Caracterización del lixiviado de la muestra 5, tras 24 horas de tratamiento [107].

Muestra 6 (18-07-2012)						
Datos	Volumen de lixiviado		Dosis de catalizador		Máxima temperatura	
	8 litros		40 g/L TiO_2		37.7°C	
Parámetros analizados	Tiempo (horas)	pH	DQO (mg O_2/L)	Nitrógeno amoniacal (mg N-NH_4^+/L)	Alcalinidad (mg/L)	Color (PCU)
	0	7.59	6990.00	1523.00	4313	756
	4	8.74	6165.00	1335.00	3190	625
	8	8.86	5805.00	1160.00	2255	563
	12	8.94	5390.00	1055.00	1880	438
	16	8.92	5205.00	1025.00	1630	375
	20	8.79	4805.00	923.00	1440	375
	24	8.81	4590.00	845.50	1190	325

Tabla 5.8: Caracterización del lixiviado de la muestra 6, tras 24 horas de tratamiento [107].

Con estas tablas se demuestra, una vez más, que la composición del lixiviado es compleja y que depende en gran medida de la época del año en la que nos encontremos. Esto ya lo corroboraron diversos estudios, llegando a la conclusión de que el clima y la estación del año era un factor a tener muy en cuenta si se trabajaba con lixiviados. En dichas investigaciones se demostró que en climas más lluviosos el lixiviado tiende a estar más diluido [108], y por lo tanto menos contaminado. Por el contrario, en climas áridos esté se encuentra más concentrado [13]. Prueba de ello es la composición obtenida en este proyecto tras analizar las muestras. Se observa que el lixiviado recogido en los meses de julio y septiembre, presenta un valor de DQO comprendido entre 6100 y 7000 mg O_2/L, mientras que en muestras recogidas en estaciones que no fuesen la de verano, estos valores están por debajo de 6000 mg O_2/L.

La figura 5.11, permite comparar las distintas concentraciones de DQO que encontramos en cada muestra de lixiviado, medidas durante el periodo muestreado en la balsa B1.

Como se puede apreciar, el valor más elevado de DQO se alcanzó tras obtener la composición del lixiviado contenido en la muestra 6. A pesar de haber obtenido la muestra 5 el mismo día que la 6, el valor de DQO en un caso y en otro se diferencian en unos 1000 mg O_2/L. Sin embargo, esto no sucede en el caso de las muestras 3 y 4, donde el valor de DQO se encuentra en torno a 5300 mg O_2/L. Estas muestras, obtenidas en el mes de marzo, son las que presentan la menor demanda química de oxígeno.

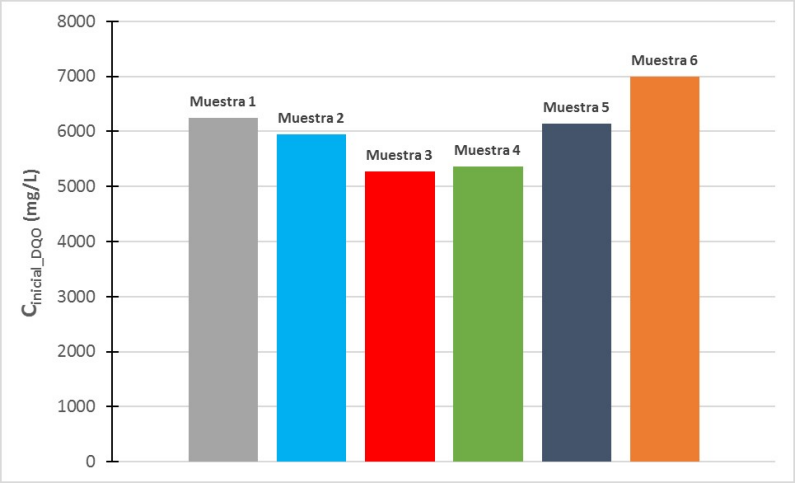


Figura 5.11: Comparativa entre las distintas concentraciones iniciales de DQO encontradas en cada una de las muestras de lixiviado.

Como se dijo con anterioridad, el parámetro de la DQO permite conocer en gran medida la composición del lixiviado. Pero también es necesario tener en cuenta otros factores como es el nitrógeno amoniacal.

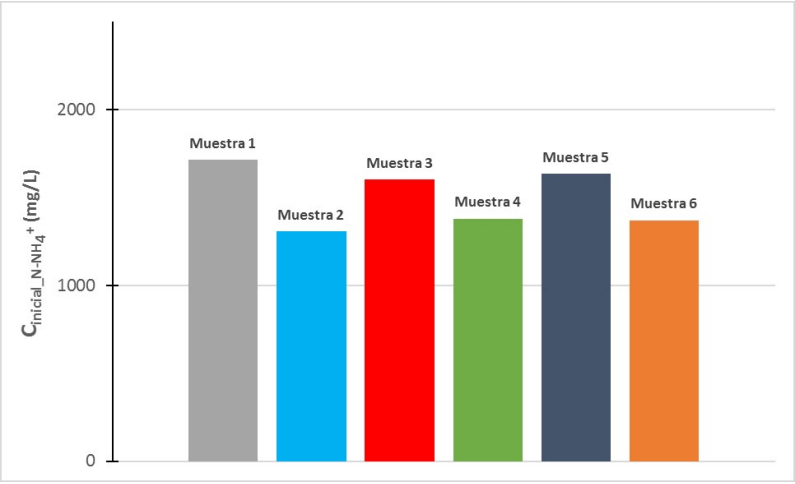


Figura 5.12: Comparativa entre las distintas concentraciones iniciales de N-NH_4^+ encontradas en cada una de las muestras de lixiviado.

Por un lado, la concentración más elevada de nitrógeno amoniacal se obtuvo tras analizar la muestra 1 con un valor aproximado de 1700 mg/L. Mientras que, por otro lado, la concentración más baja fue de unos 1300 mg/L, obtenida en la muestra de lixiviado 2. Desde que se tomara la primera muestra en el año 2011, sí se puede apreciar una reducción significativa de la concentración de nitrógeno amoniacal en

las muestras tomadas un año más tarde. Esto justifica, una vez más, la necesidad de tener en cuenta el factor temporal cuando se trabaja con lixiviados.

La nueva caracterización del lixiviado mostrada en las tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, es relevante por dos motivos. Por un lado, obtener la nueva concentración del lixiviado permite conocer la eficiencia que tuvo el pretratamiento biológico ($E_{biológico}$). Para calcular esta eficiencia se tendrá en cuenta la concentración que tenía el lixiviado antes del pretratamiento ($C_{parámetro\_inicial}$) y la que tiene tras la finalización del mismo ($C_{parámetro\_final}$).

$$E_{biológico} = \frac{C_{parámetro\_inicial} - C_{parámetro\_final}}{C_{parámetro\_inicial}} \cdot 100$$

$E_{biológico} = \frac{C_{DQO\_inicial} - C_{DQO\_final}}{C_{DQO\_inicial}} \cdot 100$	Eficiencia de eliminación de la DQO con el pretratamiento biológico					
	Muestra 1	**Muestra 2**	**Muestra 3**	**Muestra 4**	**Muestra 5**	**Muestra 6**
	65.30 %	66.96 %	70.73 %	70.22 %	65.92 %	61.17 %

Tabla 5.9: Eficiencia de eliminación del proceso biológico, tras 24 horas de tratamiento para cada una de las muestras.

En la tabla 5.9, se ha determinado la eficiencia que tuvo el pretratamiento biológico del caso estudio 1, a la hora de eliminar la DQO del lixiviado. Para hacer los cálculos, se ha supuesto 18000 mg O_2/L como concentración inicial de DQO. Este valor se encuentra dentro del rango 12158-51250 mg O_2/L, de la balsa B5 del caso estudio 1. La concentración final de DQO de cada una de las muestras, se corresponde con la mostrada en las tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8. La elección de este valor de DQO inicial, hace que las eficiencias de eliminación del proceso biológico se encuentren entre el 60 y el 70 %.

Esta eficiencia indicará la fracción que ya se ha eliminado, del parámetro que se esté analizando. Recordemos que $C_{parámetro\_inicial}$ hacer referencia a la concentración que tienen las muestras del lixiviado recogido en el vertedero de Alhendín, tras haber sido sometidas a ensayos y análisis químicos, mientras que $C_{parámetro\_final}$ hace referencia a la concentración que tienen las muestras del lixiviado recogido en el vertedero de Pompano Beach, tras haber sido sometidas a ensayos y análisis químicos. Por otro lado, la nueva concentración del lixiviado va a servir para poder estudiar y determinar qué tratamiento tendría mayor eficiencia a la hora de tratar el lixiviado.

5.3.2. Justificación del tratamiento físico-químico empleado

Escoger una tecnología adecuada para tratar el lixiviado, será fundamental para garantizar la correcta eliminación de los compuestos contaminantes que siguen presentes en el mismo, tras la finalización del proceso biológico. Esto permitirá que la composición del lixiviado se encuentre dentro de los valores establecidos por la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. Hay que recordar que esta Planta será la responsable de su tratamiento final.

Por lo general, la eficiencia de eliminación necesaria para tratar un lixiviado después de un pretratamiento, dependerá en gran parte del contenido restante en compuestos difícilmente biodegradables. Esto quiere decir que la tecnología a emplear tendrá que ofrecer ciertas garantías para eliminar los componentes altamente tóxicos que continúen estando presentes en el lixiviado tras finalizar el pretratamiento. La mayoría de estos compuestos altamente tóxicos está formada por componentes orgánicos recalcitrantes como son los ácidos húmicos o los ácidos fúlvicos [90]. Esta materia orgánica se encuentra disuelta en el lixiviado, lo que complica aún más su eliminación. Por este motivo, los sistemas basados en filtros, como una gran parte de los procesos biológicos existentes no lograrían la eliminación esperada.

De modo que surge la necesidad de utilizar tratamientos más avanzados como los físico-químicos. Por poner un ejemplo, la eficiencia de esta tecnología no se verá tan afectada por altas concentraciones de nitrógeno amoniacal en el agua residual a tratar. Esto era una desventaja a la hora de utilizar procesos biológicos debido a que la toxicidad de este compuesto podría acabar matando a los microorganismos que se utilizan para llevar a cabo el tratamiento [87].

Dentro de los tratamientos físico-químicos, diversos estudios centraron sus investigaciones en demostrar la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada a la hora de tratar lixiviados [109], [110]. Los resultados en todos ellos fueron positivos. Sin duda, las garantías de éxito conseguidas con estos procesos, son un claro indicativo de que estas tecnologías emergentes se están convirtiendo en candidatas a tener muy en cuenta para tratar aguas residuales tan contaminadas como son los lixiviados.

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, existen multitud de tecnologías con las que podría tratarse el lixiviado de este proyecto. Sin embargo, se decidió escoger la fotocatálisis heterogénea por tratarse de una tecnología limpia, y también por ser capaz de adaptarse y tratar de forma eficiente este tipo de aguas tal y como demuestran los estudios realizados [111], [112], [113].

Para el correcto funcionamiento de esta tecnología, es necesario emplear un fotocatalizador que sea capaz de eliminar los compuestos orgánicos difícilmente biodegradables presentes en el lixiviado. Muchas investigaciones demuestran las numerosas ventajas que ofrece un catalizador, como es el dióxido de titanio (TiO_2), al combinarlo con la luz ultravioleta [114].

Este proceso consistía en una serie de reacciones que finalmente permitirían la eliminación de la materia orgánica tóxica presente en el líquido a tratar. La presencia de moléculas de agua en el líquido que estemos tratando, es fundamental para la formación de los radicales hidroxilo. Estos radicales y los aniones superóxido, contribuyen a la formación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el líquido. La combinación de estos dos oxidantes (H_2O_2+ TiO_2), permite generar una serie de reacciones de mineralización que finalmente conducen a la destrucción de los compuestos orgánicos contenidos en el líquido [114].

Una vez seleccionado el oxidante con el que se llevará a cabo el proceso de fotocatálisis heterogénea, es necesario determinar la dosis del mismo a emplear. Emplear la dosis correcta para realizar el tratamiento, permitirá alcanzar la eliminación requerida con la mayor eficiencia posible. Pero si por el contrario la dosis seleccionada no es la más adecuada, se estarán incrementando costes innecesarios e incluso el tratamiento puede llegar a no ser efectivo. Por ello, en este proyecto es fundamental llevar a cabo un estudio previo que permita determinar cuál será la dosis de TiO_2 idónea. Solo así se podrá demostrar la eficiencia de esta tecnología en el tratamiento de lixiviados.

Para la selección de la dosis adecuada de dióxido de titanio, se utilizarán las muestras de lixiviado proporcionadas por la referencia del vertedero de Pompano Beach. Empezaremos probando con una dosis de 4g/L de TiO_2 [115]. Es necesario recordar que el principal objetivo de la referencia utilizada era es demostrar la

eficiencia del tratamiento con lixiviados, empleando distintas dosis de dióxido de titanio. Para ello, se tomaron las distintas muestras de lixiviado en periodos diferentes. Esto proporcionaría lixiviados con concentraciones muy distintas.

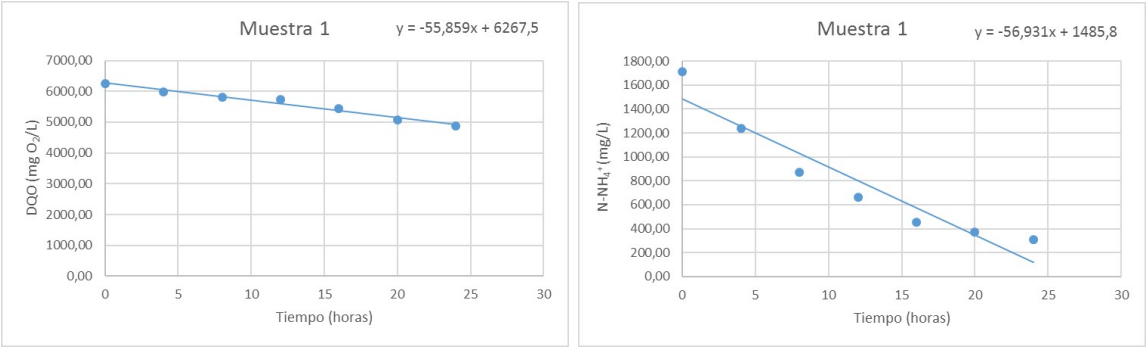
De modo que se analizó y estudió la composición del lixiviado final tras haber sido sometido a un proceso de fotocatálisis heterogénea. La duración del proceso de fotocatálisis, se prolongaría hasta que la composición del lixiviado alcanzara los valores establecidos por la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (tabla 5.2). En otras palabras, el tiempo que estuvo cada muestra sometida al proceso de oxidación era función de su composición y de la dosis de dióxido de titanio empleada.

La realización de estos seis experimentos en un reactor a escala laboratorio, ayudaría a determinar qué cantidad de TiO_2 sería la más adecuada para llevar a cabo el tratamiento. Conociendo estos datos, ya se tendrían las condiciones necesarias para realizar el diseño del reactor fotocatalítico y para poder estimar la viabilidad del proyecto mediante un estudio económico.

Como se puede observar en las tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, se fue midiendo la eliminación de los compuestos tóxicos presentes en las seis muestras de lixiviado, considerando intervalos de tiempo de 4 horas. Si se deseara alcanzar el valor establecido por la norma (tabla 5.2), el tratamiento duraría mucho más tiempo. Por ello, se decidió llevar a cabo únicamente una eliminación de fracción contaminante durante 24 horas.

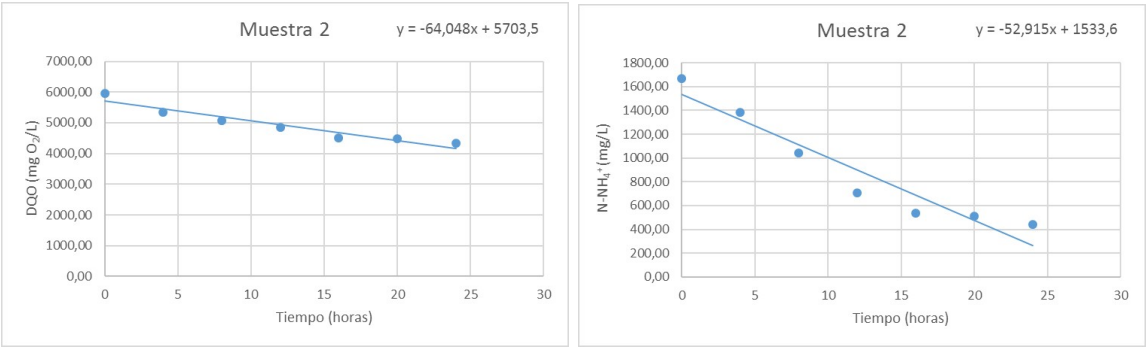
Este tiempo de proceso, sería más que suficiente para poder determinar la cinética del tratamiento. Con el fin de facilitar los cálculos necesarios para diseñar del reactor, se va a considerar que el tratamiento del lixiviado tiene una cinética de orden cero. Esto se puede asumir, porque ciertos estudios demuestran que la eliminación de materia orgánica puede tener esta cinética [114].

Al considerar cinética de orden cero, se asume que la tasa de degradación de contaminantes es constante con el tiempo. De modo que la reducción de los parámetros propios del lixiviado, como la DQO y el nitrógeno amoniacal, tendrían un comportamiento lineal. Esto comportamiento se puede apreciar en las figuras 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18.



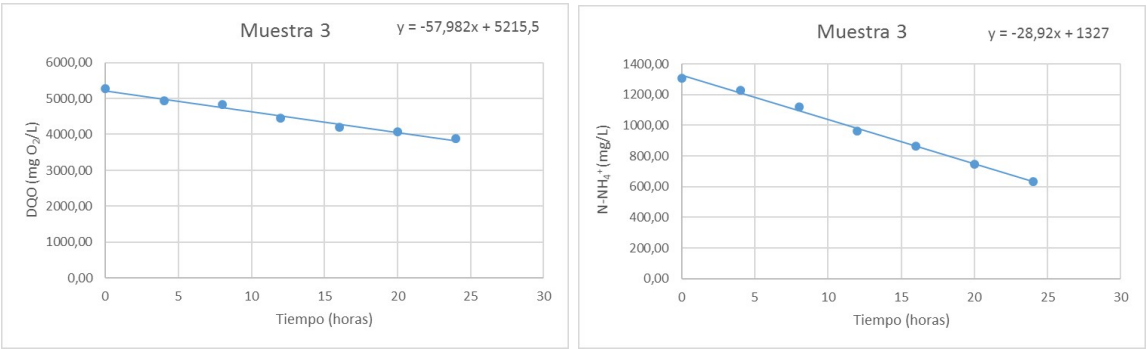
(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.13: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 1, siguiendo una cinética de orden cero.



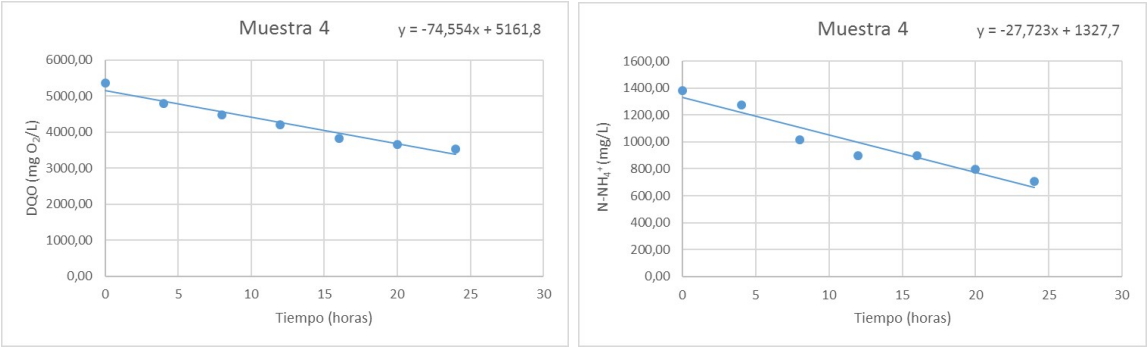
(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.14: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 2, siguiendo una cinética de orden cero.



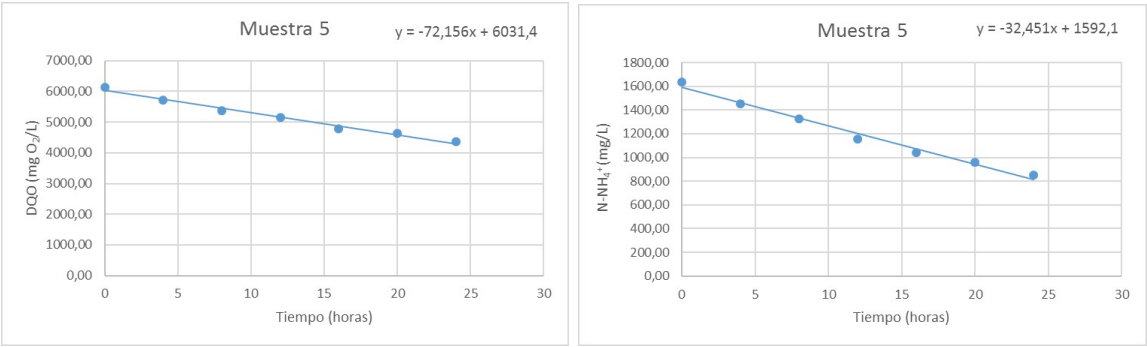
(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.15: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 3, siguiendo una cinética de orden cero.



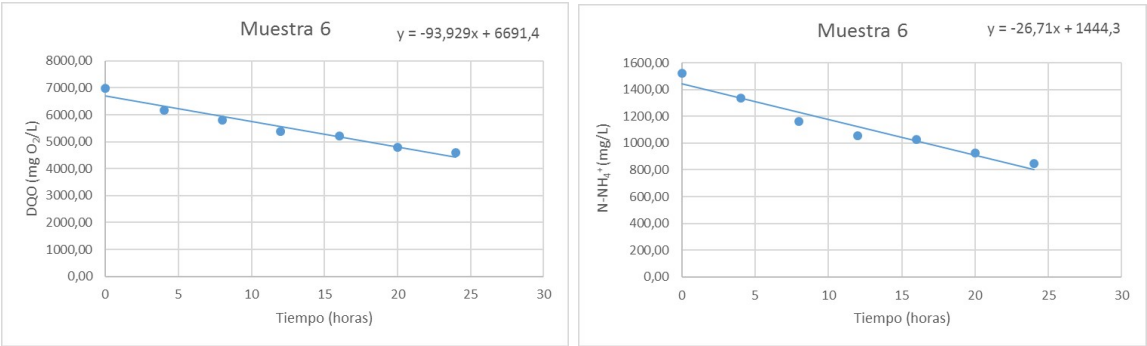
(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.16: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 4, siguiendo una cinética de orden cero.



(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.17: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 5, siguiendo una cinética de orden cero.



(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 5.18: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes presentes en el lixiviado de la muestra 6, siguiendo una cinética de orden cero.

Para conocer la efectividad del tratamiento físico-químico ($E_{físico-químico}$) en cada una de las muestras analizadas, se determina la eficiencia del mismo. Para ello, se utilizan de nuevo los datos proporcionados por las tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8. Se procede de forma similar que en el caso del pretratamiento biológico. Nos queda la tabla .

$$E_{físico-químico} = \frac{C_{parámetro\_inicial} - C_{parámetro\_final}}{C_{parámetro\_inicial}} \cdot 100$$

$E_{físico-químico} = \frac{C_{DQO\_inicial} - C_{DQO\_final}}{C_{DQO\_inicial}} \cdot 100$	**Eficiencia de eliminación de la DQO, tras 24 de tratamiento**					
	Muestra 1	**Muestra 2**	**Muestra 3**	**Muestra 4**	**Muestra 5**	**Muestra 6**
	21.90 %	27.28 %	26.25 %	33.96 %	28.77 %	34.33 %

$E_{físico\_químico} = \frac{C_{N-NH_4^+\_inicial} - C_{N-NH_4^+\_final}}{C_{N-NH_4^+\_inicial}} \cdot 100$	**Eficiencia de eliminación del N-NH_4^+, tras 24 de tratamiento**					
	Muestra 1	**Muestra 2**	**Muestra 3**	**Muestra 4**	**Muestra 5**	**Muestra 6**
	82.12 %	73.59 %	51.61 %	48.91 %	48.01 %	44.48 %

Tabla 5.10: Eficiencia de eliminación del proceso físico-químico, tras 24 horas de tratamiento para cada una de las muestras.

En la ecuación de la tabla 5.10, $C_{parámetro\_inicial}$ es la concentración inicial del parámetro considerado de la muestra de lixiviado, tras haber sido sometida a ensayos y análisis químicos, y $C_{parámetro\_final}$ es la concentración final del parámetro considerado de la muestra de lixiviado, tras haber sido sometida a un proceso de fotocatálisis heterogénea.

Considerando los resultados, se puede afirmar que un incremento en la dosis de dióxido de titanio viene acompañado, por lo general, de una mayor eliminación de la DQO del lixiviado. Esto se cumple en todas las muestras consideradas excepto en la número 5. En las seis muestras, la eficiencia de eliminación de DQO se encuentra entre el 21 y el 35 %, con solamente una diferencia del 14 % entre el mayor y menor porcentaje de eliminación.

La mayor eficiencia de eliminación de DQO (en torno al 34 %) tras 24 horas de tratamiento, se obtuvo en las muestras 4 y 6, en las que se utilizó una dosis de 25 y 40 g/L respectivamente. Para comparar ambas muestras hay que considerar dos cosas. Por un lado, la muestra 6 eliminó una concentración de 2400 mg O_2/L

de DQO, frente a los 1200 mg O_2/L eliminados por la muestra 4. Pero, por otro lado, la concentración final de DQO alcanzada en la muestra 4 fue menor que la alcanzada en la muestra 6 (3540 mg O_2/L frente a 4590 mg O_2/L, respectivamente). Este es el primer motivo por el que todavía no se podría decir cuál es la dosis idónea.

El segundo motivo es mucho más llamativo. Observando el resto de parámetros considerados, vemos que al aumentar la dosis de TiO_2 la eficiencia de eliminación no mejora, sino que empeora. Por poner un ejemplo, en el proceso de degradación del nitrógeno amoniacal se puede apreciar que para dosis grandes, la eficiencia de eliminación se vuelve cada vez más pequeña (tabla 5.10). En este parámetro ocurre el efecto contrario que en la DQO.

Por estos dos motivos, es necesario crear dos gráficas en las que aparezcan los seis experimentos. En la primera de ellas (figura 5.19), se tendrá en cuenta la fracción de DQO que todavía quedaría por eliminar si se quisiera llevar a cabo una eliminación total de DQO, es decir, una eliminación del 100 %. Para tener en cuenta esta fracción de DQO, hay que basarse en el concepto de eficiencia en tanto por uno. Esta se definía con la siguiente expresión:

$$Total\_eliminado = Eficiencia = \frac{C_{parámetro\_inicial} - C_{parámetro\_final}}{C_{parámetro\_inicial}} \tag{5.1}$$

donde $C_{parámetro\_inicial}$ es una constante que indica la concentración inicial de un parámetro del lixiviado. Si ahora se quiere obtener una expresión que indique la concentración que todavía quedaría por eliminar, hay que hacer lo siguiente:

$$Total\_sin\_eliminar = 1 - Eficiencia = \frac{C_{parámetro\_final}}{C_{parámetro\_inicial}} \tag{5.2}$$

De modo que el cociente $C_{parámetro\_final}/C_{parámetro\_inicial}$ indica, en tanto por uno, la concentración que todavía no se ha eliminado del parámetro estudiado. La utilización de este cociente en cada una de las muestras, permitirá conocer qué dosis de TiO_2 está eliminando más rápidamente la DQO del lixiviado.

Analizando la figura 5.19, se observa que la muestra que más rápidamente elimina la DQO es la número 4 (25 g/L de TiO_2), seguida muy de cerca de la número 6 (40 g/L de TiO_2). Por otro lado, la muestra que degrada más lentamente la DQO

es la que menor dosis de dióxido de titanio tiene, la número 1 (4 g/L de TiO_2).

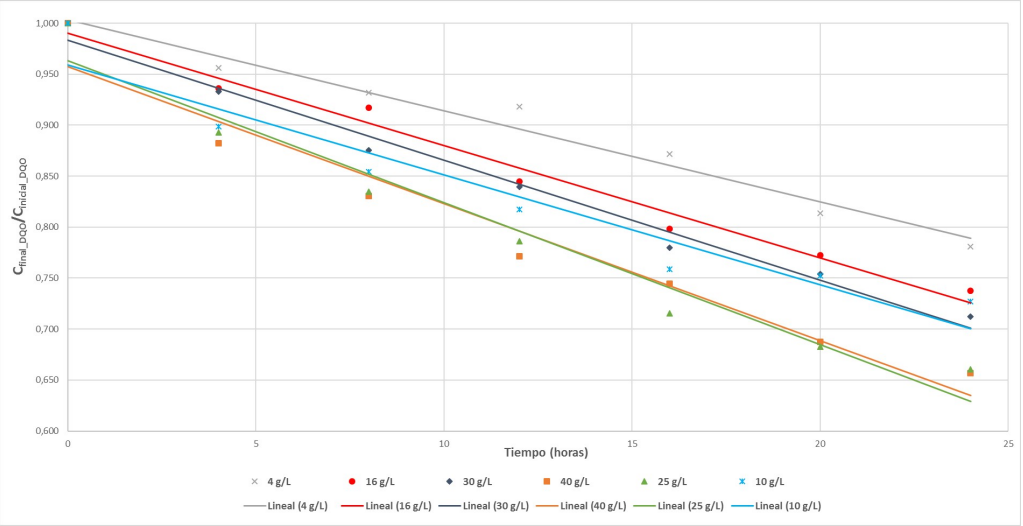


Figura 5.19: Representación gráfica de la eliminación de DQO después de 24 horas de tratamiento, para las distintas dosis de TiO_2 empleadas.

Sin embargo, como ya se comentó, en el resto de parámetros un incremento de la dosis de TiO_2 no suponía una mayor eficiencia de eliminación. Por ello, hay que analizar la velocidad con la que se degrada el nitrógeno amoniacal.

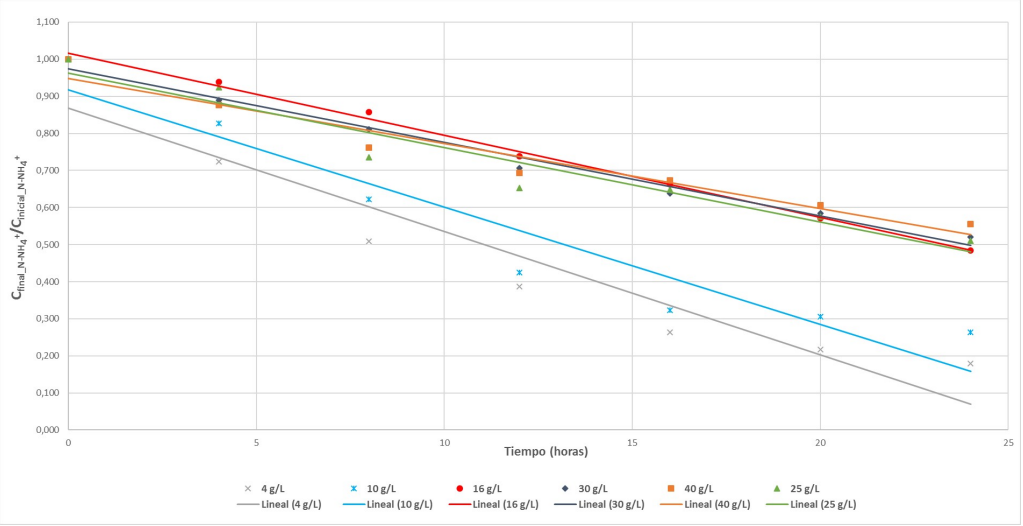


Figura 5.20: Representación gráfica de la eliminación de N-NH_4^+ después de 24 horas de tratamiento, para las distintas dosis de TiO_2 empleadas.

En la figura 5.20 , se tendrá en cuenta la fracción de N-NH_4^+ que todavía que-

daría por eliminar si se quisiera llevar a cabo una eliminación total del nitrógeno amoniacal, es decir, una eliminación del 100 %. Para tener en cuenta esta fracción de N-NH_4^+, se procederá de forma similar a como se hizo en el caso de la DQO.

Ahora, en comparación con lo que sucedía en la figura 5.19, la muestra que cuenta con una eliminación de N-NH_4^+ más rápida es la que en el otro caso era la más lenta, es decir, la muestra 1. Si se analiza más en detalle la gráfica, se observa que la velocidad con la que se degrada el nitrógeno amoniacal en el lixiviado se reduce según aumenta la dosis de TiO_2 empleada en el tratamiento. De modo que las muestras 4 y 6 pasan a ser las más lentas en este caso.

A priori, se puede extraer una conclusión observando las figuras 5.19 y 5.20. De entre todas las muestras consideradas, la que tenga el valor más pequeño del cociente $C_{parámetro\_final}/C_{parámetro\_inicial}$, significará que contiene la dosis idónea de TiO_2 para tratar ese parámetro del lixiviado. En la gráfica 5.19 las muestras con el cociente $C_{parámetro\_final}/C_{parámetro\_inicial}$ más pequeño serían la 4 y la 6, mientras que en la gráfica 5.20, sería la muestra 1. A continuación, se verá que esta conclusión no es del todo cierta.

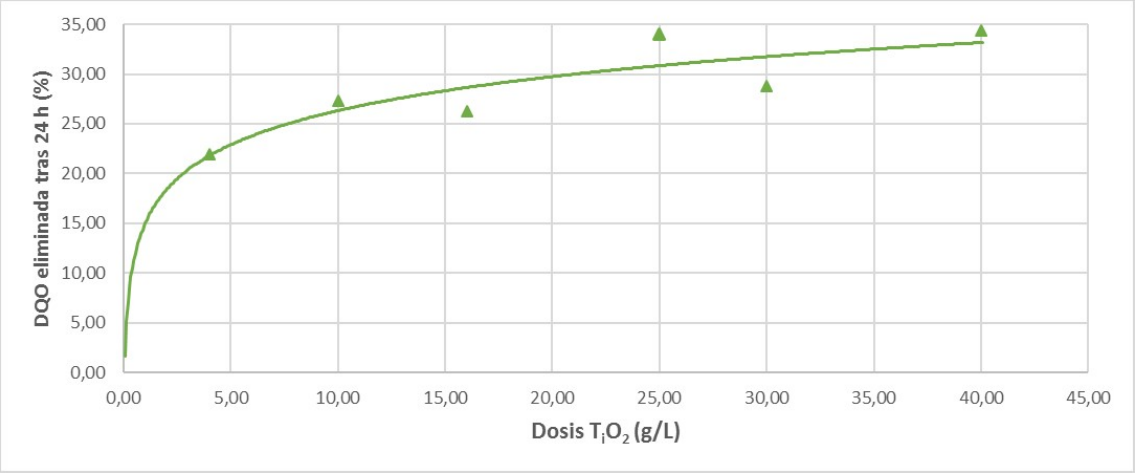


Figura 5.21: Representación gráfica de la eficiencia de eliminación de la DQO después de 24 horas de tratamiento, en función de la dosis de TiO_2 utilizada.

Una vez finalizados los distintos experimentos, la mejor forma de determinar la dosis de TiO_2 necesaria se obtendría realizando y estudiando la gráfica 5.21. Dicha gráfica se ha aproximado a una función logarítmica y muestra la eliminación de

DQO tras 24 horas de tratamiento, en función de la dosis de TiO_2 utilizada. Se ha decidido emplear este parámetro para realizar la gráfica, porque es en este donde se encuentran los compuestos más difícilmente biodegradables presentes en el lixiviado.

Como se puede ver, en la gráfica se han tenido en cuenta las 6 muestras de lixiviado. Para realizar los experimentos de cada una de ellas y obtener la dosis idónea, se siguió un orden.

En primer lugar, se llevó a cabo el tratamiento de las muestras 1 (4 g/L de TiO_2) y 3 (16 g/L de TiO_2). Con estas, se pretendía estudiar si un incremento en la dosis utilizada de TiO_2 suponía una mayor eliminación de DQO. Con los resultados obtenidos, se ha visto que esta suposición fue correcta. Por ello, para el tercer experimento se utilizó la muestra 4 (25 g/L de TiO_2), con la que se pretendía confirmar, aún más, que a mayor dosis de TiO2 mayor eliminación de DQO se conseguía. Los resultados fueron los esperados, pues se obtuvo una eficiencia del 33.96 %. De este modo, en el cuarto experimento, se volvió a incrementar la dosis a 40 g/L de TiO_2 (muestra 6). Sin embargo, en esta ocasión los resultados no fueron según lo previsto, pues la eficiencia de eliminación de DQO fue del 34.33 %, muy próxima a la obtenida con una dosis 1.6 veces menor. Esto hizo suponer que podría haber un pico entre las muestras 4 y 6, por lo que se utilizó una dosis de 30 g/L de TiO_2 (muestra 5), situada entre medias de ambas. Pero la eficiencia de eliminación solamente alcanzó un 28.77 %. Debido a esta última eficiencia, se decidió utilizar dosis parecidas a las del principio. Para el último experimento, realizado con la muestra 2, se utilizó una dosis que cortara a la curva de la gráfica 5.21. Por ello a la muestra 2 se le adicionó una dosis de 10 g/L de TiO_2.

De esta forma, se ha obtenido el rango óptimo en el que se encuentra la dosis idónea a utilizar en el tratamiento del lixiviado estudiado. El rango de valores los proporciona la curva que se acaba de estudiar, y está comprendido entre 4 y 10 g/L de TiO_2. Para valores superiores a 10 g/L de TiO_2, las eficiencias de eliminación de DQO esperadas no se corresponden con la realidad, tal y como se acaba de ver.

Capítulo 6

Diseño del reactor

Índice

6.1. Introducción

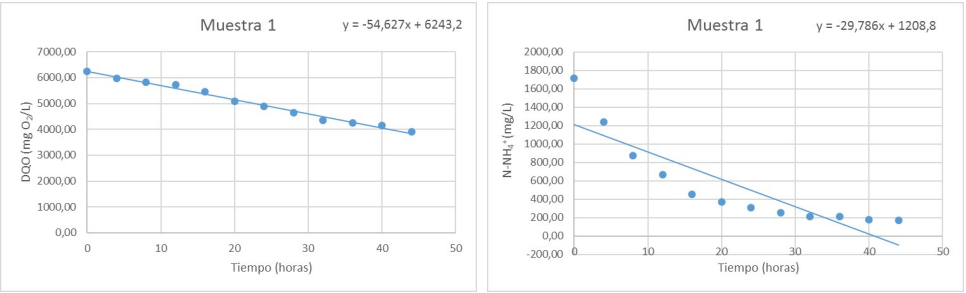
El objetivo del presente capítulo es realizar el diseño del reactor fotocatalítico. Para ello, previamente se analizarán los resultados obtenidos tras utilizar el lixiviado y la dosis de TiO_2 de la muestra 1. Se adicionará esta dosis porque, como ya se ha visto, está dentro del rango óptimo. Además, de entre todos los lixiviados se ha seleccionado este, porque el experimento realizado con el mismo estuvo en funcionamiento durante 44 horas. Esto significa que este lixiviado proporciona más datos que el resto, que solamente fueron tratados durante 24 horas.

La utilización del modelo de flujo pistón permitirá obtener una aproximación bastante precisa de lo que sería un buen diseño del reactor. A continuación, se explicará cómo funciona un reactor de película descendente. Para finalizar el capítulo, se especificarán las dimensiones del reactor diseñado, así como todo el material necesario para construirlo y para llevar a cabo el tratamiento deseado.

6.2. Diseño y funcionamiento del reactor fotocatalítico

6.2.1. Análisis de resultados

En el capítulo anterior, no se llegaron a utilizar todos los datos proporcionados por la muestra 1. Esta, a diferencia de las otras, estuvo sometida al proceso de fotocatálisis durante un total de 44 horas. Como este apartado se centra en su estudio, se van a recalcular las gráficas de eliminación de DQO y de N-NH_4^+ con todos los datos recogidos durante el experimento para obtener resultados más precisos.



(a) DQO (b) N-NH_4^+

Figura 6.1: Representación gráfica de la eliminación de contaminantes.

Como se puede observar en la gráfica 6.1b, el proceso de eliminación del nitrógeno amoniacal, considerando una cinética de orden cero, parece no tener un comportamiento lineal tal y como se pensaba en un principio. De modo que se va a comparar, en una misma gráfica (figura 6.2), cómo es la tasa de eliminación de cada uno de estos parámetros. Esto ayudará a determinar cuál es el comportamiento real que tiene la degradación de N-NH_4^+.

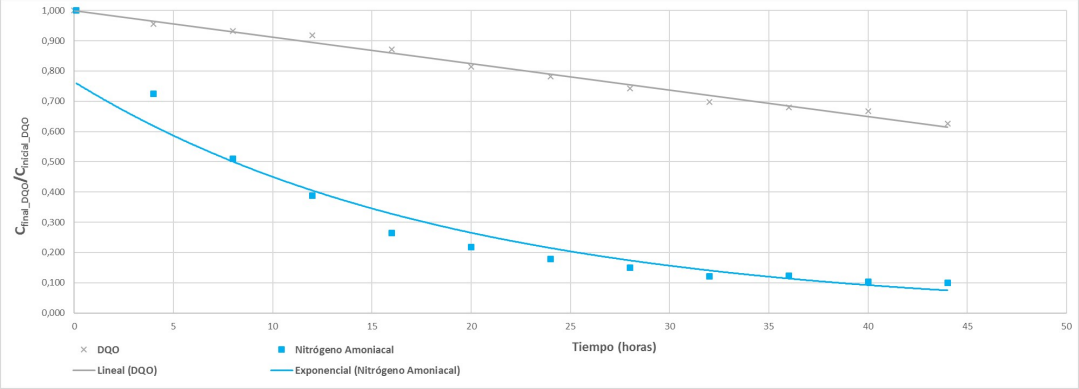


Figura 6.2: Representación gráfica de la eliminación de la DQO y del N-NH_4^+ en función del tiempo, con cinética de orden cero.

En la figura 6.2, se puede apreciar cómo el proceso de eliminación del nitrógeno amoniacal contenido en el lixiviado tiene un comportamiento exponencial. Por el contrario, se observa que la eliminación de la DQO sigue teniendo un comportamiento lineal. El comportamiento exponencial del N-NH_4^+ indica que se está eliminando más rápidamente que la DQO. Como ya se vio en las gráficas 5.19 y 5.20, este hecho tenía una estrecha relación con la dosis de TiO_2 adicionada a la muestra. De modo que cuanto más pequeña fuese la dosis, más rápidamente se produciría la eliminación de N-NH_4^+, mientras que, si la dosis aumentaba, más rápidamente se eliminaba la DQO.

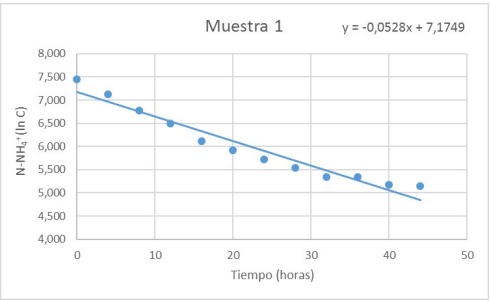


Figura 6.3: Representación gráfica de la eliminación del N-NH_4^+ en función del tiempo, con cinética de primer orden.

En la referencia utilizada [107], se llega a la conclusión de que una cinética de primer orden, es la que parece que mejor se adapta al proceso de eliminación del nitrógeno amoniacal. La gráfica de la figura 6.3, justifica este hecho.

Sin embargo, como ya se comentó, se va a asumir que todos los componentes del lixiviado que se están eliminando, van a hacerlo siguiendo una cinética de orden cero. De este modo se facilitarán los cálculos necesarios para diseñar el reactor.

Si la cinética de las reacciones es de orden cero, el tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento del lixiviado se obtendrá con la siguiente expresión:

$$t_{tratamiento} = \frac{C_{parámetro\_inicial} - C_{parámetro\_final}}{-k} \tag{6.1}$$

siendo $C_{parámetro\_inicial}$ la concentración inicial del parámetro cuyo proceso de eliminación se está llevando a cabo y $C_{parámetro\_final}$ la concentración final que queremos que tengo el parámetro, una vez finalizado el tratamiento. Además, k es la pendiente de la recta que describe el proceso de eliminación (siguiendo una cinética de orden cero) del parámetro estudiado.

Teniendo esto en cuenta y considerando que la concentración final de la DQO a la que queríamos llegar era de 800 mg O_2/L según la norma (tabla 5.2), se puede determinar el tiempo de tratamiento necesario para tratar la DQO contenida en el lixiviado:

$$t_{tratamiento\_DQO} = \frac{6246{,}25 - 800}{-(-54{,}627)} = 99{,}69 \quad horas \tag{6.2}$$

También se puede determinar el tiempo de tratamiento necesario para tratar el N-NH_4^+ contenido en el lixiviado, teniendo en cuenta que la concentración final de este parámetro era de 25 mg/L según la norma (tabla 5.2):

$$t_{tratamiento\_N-NH_4^+} = \frac{1712{,}5 - 25}{-(-29{,}786)} = 56{,}65 \quad horas \tag{6.3}$$

6.2.2. Modelo flujo pistón [116]

La realización del diseño del reactor fotocatalítico se ha basado en el modelo ideal de flujo pistón. Este modelo ha sido muy utilizado para diseñar reactores y no solo por la simplicidad de los cálculos, sino también porque permite obtener diseños muy próximos a la realidad.

El modelo de flujo pistón, considera las siguientes hipótesis:

- Las condiciones en cualquier punto del reactor son independientes del tiempo. Este modelo asume que el reactor está trabajando en estado estacionario.
- La velocidad lineal (v) que atraviesa una sección perpendicular a la dirección del flujo (S), es la misma en todos y cada uno de los puntos de dicha sección. Luego el perfil de velocidades es plano.
- La composición de la mezcla reaccionante depende de la longitud (L) del reactor.
- En cualquier sección transversal del reactor, la temperatura y la composición del fluido son uniformes. Proceso isotermo.
- En el reactor no se produce la mezcla del fluido.
- El gasto másico (m) se mantiene constante, aunque la densidad del fluido cambie.

Para obtener las ecuaciones del modelo, se partirá de $$-\frac{\dot{m}}{S}\frac{dC'_A}{dl} = k \quad (6.4)$$

Por definición, se sabe que $$C_A = C'_A \cdot \rho \quad ; \quad dC_A = dC'_A \cdot \rho \quad ; \quad dC'_A = \frac{dC_A}{\rho} \quad (6.5)$$

y también se sabe que $$\dot{m} = \rho \cdot Q \quad (6.6)$$

Si se sustituye en la ecuación 6.4, queda:

$$-\frac{\rho \cdot Q}{S}\frac{dC_A}{\rho \cdot dL} = k \quad ; \quad k = -\frac{Q}{S}\frac{dC_A}{dL} \quad (6.7)$$

La velocidad del fluido que circula por el reactor será $$v = \frac{Q}{S} \quad (6.8)$$

Si se sustituye la ecuación 6.8 en la 6.7 queda:

$$k = -v \cdot \frac{dC_A}{dL} \tag{6.9}$$

Si se hace uso del método de separación de variables y se integra la ecuación 6.9 con los límites C_A=C_{AO} cuando L=0 y C_A=C_{AF} cuando L=L, queda:

$$-\int_{C_{AO}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{k} = \frac{1}{v}\int_0^L dL \quad ; \quad -\int_{C_{AO}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{k} = \frac{L}{v} \tag{6.10}$$

donde L es la longitud total del reactor. El volumen del reactor será $V_{reactor} = S \cdot L$ (6.11)

El tiempo de residencia (t_R) se obtendrá de la siguiente forma:

$$t_R = \frac{L}{v} = \frac{L \cdot S}{v \cdot S} = \frac{V_{reactor}}{Q} \tag{6.12}$$

Si se sustituye esto último en la ecuación 6.10, queda la siguiente expresión:

$$t_R = \frac{V_{reactor}}{Q} = -\int_{C_{AO}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{k} \quad ; \quad V_{reactor} = -Q\int_{C_{AO}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{k} \tag{6.13}$$

Si se quiere obtener el mismo resultado, pero dejando la ecuación 6.10 en función de la fracción molar, se procederá de la siguiente forma:

Por definición, se sabe que $$X_A = \frac{C_{AO} - C_A}{C_{AO}} \tag{6.14}$$

Si esta ecuación se sustituye en 6.5, queda:

$$C_A = C_{AO} \cdot (1 - X_A) \quad ; \quad dC_A = -C_{AO} \cdot dX_A \tag{6.15}$$

Si se introduce la ecuación 6.15 en la 6.9, se obtiene lo siguiente:

$$k = v \cdot C_{AO} \cdot \frac{dX_A}{dL} \tag{6.16}$$

Utilizando el método de separación de variables e integrando la ecuación 6.16 con los límites X=0, cuando L=0, y X=X_A, cuando L=L, queda:

$$C_{AO}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k}=\frac{1}{v}\int_0^{L}dL \quad ; \quad C_{AO}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k}=\frac{L}{v} \tag{6.17}$$

y teniendo en cuenta la definición de tiempo de residencia:

$$t_R=\frac{V_{reactor}}{Q}=C_{AO}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k} \quad ; \quad V_{reactor}=Q\cdot C_{AO}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k} \tag{6.18}$$

$$\text{Integrando queda} \quad t_R=\frac{V_{reactor}}{Q}=\frac{C_{AO}\cdot X_A}{k} \tag{6.19}$$

La ecuación 6.19, se puede expresar en función de la concentración o en función de la concentración molar:

1. En función de la concentración del reactivo A (C_A)

$$t_R=\frac{C_{AO}}{k}\cdot\frac{C_{AO}-C_A}{C_{AO}}=\frac{C_{AO}-C_A}{k} \tag{6.20}$$

2. En función de la fracción molar del reactivo A (X_A)

$$t_R=\frac{C_{AO}\cdot X_A}{k} \tag{6.21}$$

Si se representan estas dos ecuaciones de forma que el eje y sea 1/k, y el eje x sea C_A, en el primer caso, y X_A en el segundo caso, se obtendrá la representación gráfica de las ecuaciones de diseño de un reactor a flujo pistón (figura 6.4).

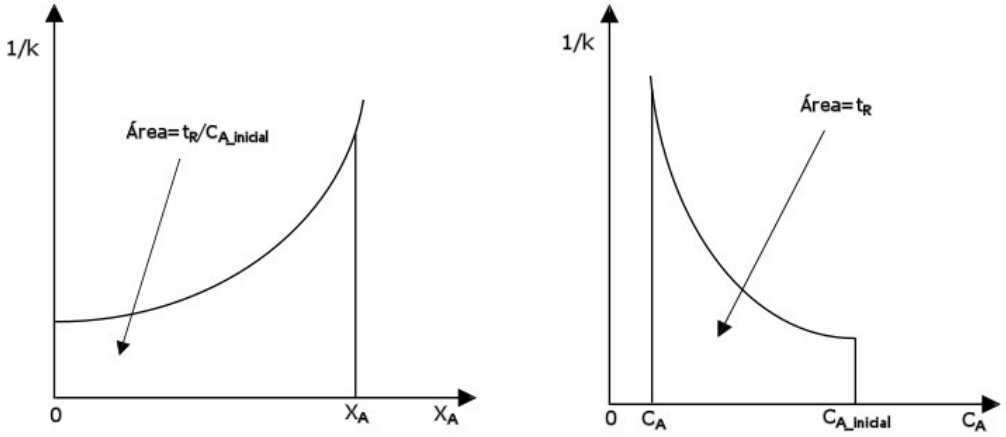


Figura 6.4: Representación gráfica X_{DQO} frente a 1/k y C_{DQO} frente a 1/k. Caso ideal del modelo de flujo pistón.

El diseño del reactor está relacionado con estas gráficas como se explicará a continuación. Por un lado, el área bajo la curva en el primera de las gráficas, permitirá hallar el cociente t_R/C_{AO}. Por otro lado, el área bajo la curva en la segunda gráfica, permitirá obtener el valor de t_R.

En la gráfica de la figura 6.5, se representa la fracción molar de la DQO frente al cociente 1/k. Se puede observar que la forma de la gráfica se asemeja un poco a la que tendría la curva ideal (figura 6.4). De modo que se puede decir, que el comportamiento mostrado en esta gráfica es al que más se asemeja el proceso de eliminación de la DQO de la muestra 1.

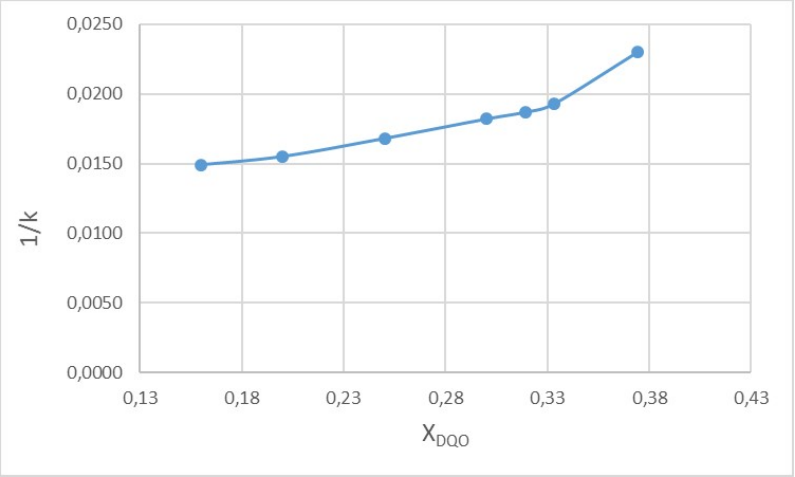


Figura 6.5: Representación gráfica X_{DQO} frente a 1/k.

Este hecho se va a demostrar haciendo uso de la gráfica izquierda de la figura 6.4. En ella se expone, que el área de la función obtenida tras representar X_{DQO} frente a 1/k, es igual al cociente $t_R/X_{DQO\_inicial}$:

$$A_1 = \frac{t_{R\_gráfica\_1\_muestra\_1}}{C_{DQO\_inicial\_muestra\_1}} \tag{6.22}$$

De modo que será necesario calcular el área de la función de dicha gráfica, la cual se puede obtener de muchas maneras. En el presente proyecto, se ha optado por utilizar una regla de Newton-Cotes para determinar esta cuadratura. Para ello, se ha implementado una función en Matlab (Apéndice B).

La gráfica de la figura 6.6, representa la concentración de DQO frente al cociente 1/k. Al igual que pasaba en el caso anterior, se puede observar que la forma de la gráfica se asemeja a la que tendría la curva ideal (figura 6.4).

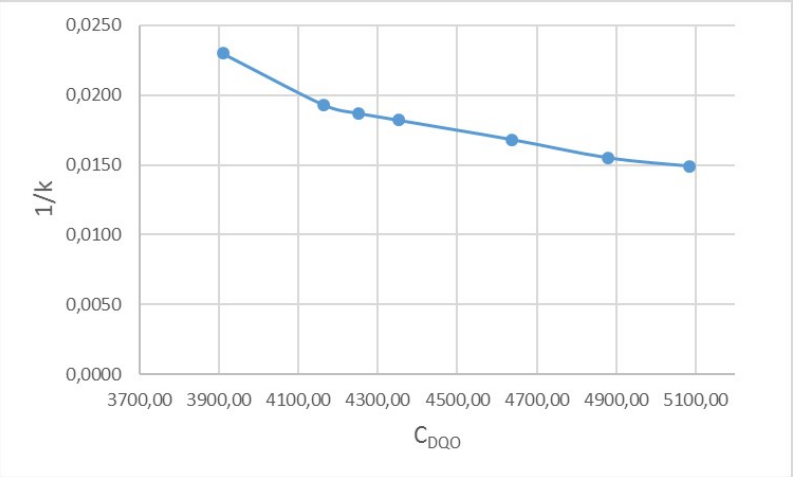


Figura 6.6: Representación gráfica C_{DQO} frente a 1/k.

Al igual que en el caso anterior, se puede afirmar que el comportamiento mostrado en dicha gráfica, es al que más se asemeja el proceso de eliminación de la DQO de la muestra 1. Este hecho se va a demostrar utilizando la gráfica derecha de la figura 6.4. En ella se expone, que el área de la función obtenida tras representar C_{DQO} frente a 1/k, es igual a t_R:

$$A_2 = t_{R\_gráfica\_2\_muestra\_1} \tag{6.23}$$

Al igual que en el caso anterior, será necesario calcular el área de la función de dicha gráfica. Emplearemos el mismo algoritmo para determinar A_1 y A_2. Los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 6.1.

Área obtenida con Matlab	A_1=0.0066	$t_{R\_gráfica\_1\_muestra\_1} = C_{DQO\_inicial\_muestra\_1} \cdot A_1 = 41{,}23 \quad horas$
$C_{DQO\_inicial\_muestra\_1}$	6246.25 mg O_2/L	

Área obtenida con Matlab	$A_2 = 42{,}28$	$t_{R\_gráfica\_2\_muestra\_1} = A_2 = 42{,}28 \quad horas$

Tabla 6.1: Resultado de las áreas obtenidas con Matlab.

Si ahora calculamos el tiempo de residencia utilizando la ecuación 6.1, nos queda:

$$t_{R\_muestra\_1} = \frac{C_{DQO\_inicial\_muestra\_1} - C_{DQO\_final\_muestra\_1}}{-k}$$
$$t_{R\_muestra\_1} = \frac{6246{,}25 - 3910}{-(-54{,}627)} = 42{,}77 \quad horas \tag{6.24}$$

Como se puede observar, los resultados son muy similares. Esto permite afirmar dos cosas. Por un lado, que las ecuaciones que se habían supuesto de la figura 6.4, son correctas. Por otro lado, demuestra que aplicar una regla de Newton-Cotes para calcular cuadraturas de funciones, proporciona unos resultados bastante fiables.

Si se quisiera determinar el tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento completo, se haría el mismo procedimiento. Lo único que habría que cambiar sería la concentración final de la DQO, tomando el valor proporcionado por la norma (tabla 5.2). La tabla 6.2, refleja estos resultados.

Área obtenida con Matlab	$A_1 = 0{,}0156$	$t_{R\_gráfica\_1\_muestra\_1} = C_{DQO\_inicial\_muestra\_1} \cdot A_1 = 97{,}44 \quad horas$
$C_{DQO\_inicial\_muestra\_1}$	6246.25 mg O_2/L	

Área obtenida con Matlab	$A_2 = 98{,}47$	$t_{R\_gráfica\_2\_muestra\_1} = A_2 = 98{,}47 \quad horas$

Tabla 6.2: Resultado de las áreas obtenidas con Matlab. Mayor eliminación.

Si ahora calculamos el tiempo de residencia utilizando la ecuación 6.1, nos queda:

$$t_{R\_muestra\_1} = \frac{C_{DQO\_inicial\_muestra\_1} - C_{DQO\_final\_muestra\_1}}{-k}$$
$$t_{R\_muestra\_1} = \frac{6246{,}25 - 800}{-(-54{,}627)} = 99{,}70 \quad horas \tag{6.25}$$

En este segundo caso también se cumpliría todo lo anterior, pues los resultados vuelven a ser bastante similares.

6.2.3. Funcionamiento de un reactor de película descendente

La función del reactor, determinará sus dimensiones de diseño y el modo de operación del mismo. Por este motivo, antes de realizar el diseño es fundamental tener claro cuál es el objetivo del reactor, es decir, cuál será su capacidad de trabajo. De modo que, según su función, podemos agrupar los reactores para el tratamiento de aguas en tres grupos: reactor a escala laboratorio, reactor a escala piloto y reactor a escala real.

El primer grupo, está formado por los reactores que permiten realizar ensayos en laboratorios. Estos reactores se van a diseñar para realizar pruebas y ensayos utilizando muestras reales de aguas residuales. Sus reducidas dimensiones no permiten utilizarlos con grandes cargas de trabajo. Sin embargo, su tamaño sí permite minimizar la necesidad de ensayos más caros a mayor escala. Se emplean para probar nuevas tecnologías de tratamiento de aguas, prediciendo posibles resultados de manera precisa y proporcionando información útil sobre los parámetros del proceso. De esta forma, se podrá conocer la eficiencia de dicha tecnología y si su desarrollo resulta o no viable.

Si se obtienen resultados satisfactorios en el reactor a escala laboratorio, el siguiente paso sería realizar estos experimentos en reactores a escala piloto. Este segundo grupo lo componen reactores ubicados en el propio vertedero del que se están tomando las muestras de lixiviado. De esta forma se puede observar el funcionamiento del reactor al estar expuesto a las condiciones ambientales características de los vertederos.

Finalmente, una vez optimizadas todas las variables de diseño y de proceso, los experimentos se llevarían a cabo en reactores a escala real. Los reactores que componen este último grupo, requerirían mayores costes de fabricación. La construcción de estos reactores a escala real, sin previamente haber estudiado cómo se adaptaban al proceso de tratamiento requerido, no tendría sentido.

Una vez explicados los grupos en los que se dividen los reactores, se analizará el funcionamiento de un prototipo de reactor de película descendente a escala laboratorio, pues este es el reactor que se va a diseñar en este proyecto. La figura 6.7

muestra un esquema de esta tecnología.

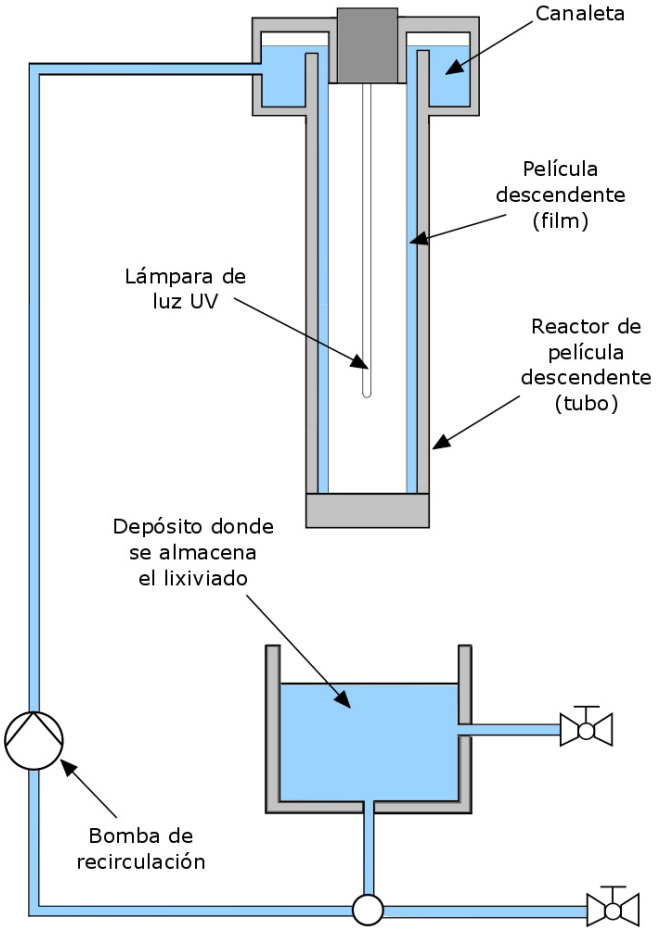


Figura 6.7: Esquema del funcionamiento de un reactor de película descendente [117].

Inicialmente el lixiviado, mezclado con el TiO_2, se almacena en un depósito para su posterior tratamiento. Sus dimensiones variarán dependiendo del tamaño del reactor. Con la ayuda de una bomba centrífuga, el lixiviado es enviado directamente a la parte superior del reactor, donde se acumula en la canaleta, hasta producirse el desbordamiento. En ese momento, una fina capa de lixiviado comienza a descender por el reactor. A esta fina de capa se la conoce como película de lixiviado o film. El tratamiento del lixiviado, se produce al iluminarlo con luz ultravioleta una y otra vez, pues como se observa en la imagen el proceso trabaja en continuo con la ayuda de la bomba. Esta iluminación permite activar las reacciones químicas para obtener los radicales hidroxilo, necesarios para llevar a cabo la eliminación de materia orgá-

nica refractaria. Factores como la intensidad de la luz ultravioleta, la recirculación y el fino espesor de la película de lixiviado, son fundamentales para conseguir unos buenos resultados. La colocación de una válvula en el depósito de almacenamiento, permitiría la salida del lixiviado tras finalizar su tratamiento.

6.2.4. Dimensiones del reactor fotocatalítico

Una vez explicado el proceso de fotocatálisis que se produce en el reactor, hay que centrarse en su diseño. Para ello, nuevamente se utilizará la referencia de la tesis [107], pues de aquí se obtuvieron los datos de lixiviado necesarios para la realización del caso estudio de este proyecto.

En la tesis, los experimentos realizados con las 6 muestras de lixiviado, se llevaron a cabo en un prototipo de reactor de película descendente a escala laboratorio. Este reactor es el CE 584, diseñado para el tratamiento de aguas residuales utilizando procesos de oxidación avanzada. Dado que el lixiviado obtenido en el vertedero de Pompano Beach es un agua residual altamente contaminada, el autor de la tesis decidió llevar a cabo su proceso de eliminación por medio de este reactor. De modo que los datos que se han utilizado para estudiar el proceso de fotocatálisis heterogénea, se obtuvieron de forma experimental utilizando este prototipo de reactor a escala laboratorio.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el diseño del reactor de este proyecto estará basado en el reactor CE 584 [117]. Para ello, también será necesario considerar las aportaciones de la tesis, pues habrá que tener en cuenta datos fundamentales, como el caudal utilizado para la realización de los experimentos.

Cuando se va a diseñar un reactor que utiliza luz ultravioleta, uno de los aspectos a tener muy en cuenta será qué materiales se van a utilizar para la fabricación del mismo. Es importante tener esto en cuenta para garantizar que la luz incide con su máxima intensidad sobre la película de lixiviado, a medida que desciende por la pared del reactor. Esto es fundamental para obtener una elevada eficiencia en el proceso de tratamiento del lixiviado.

Centrando el estudio en el diseño interior del reactor, una parte importante de

la eficiencia de este tratamiento reside en una correcta elección de la lámpara de luz UV. Esta será la responsable de trabajar en un espectro que proporcione la energía suficiente para que tengan lugar todas las reacciones químicas. Observando el espectro de irradiación proporcionado por el fabricante, se observa que la máxima intensidad lumínica se alcanza con longitudes de onda comprendidas entre 250-260 nanómetros. Un inconveniente que podría presentar esta tecnología es el posible ensuciamiento del tubo de luz UV. Esto podría ocurrir si el lixiviado, mientras está descendiendo por la pared del reactor, salpica. Si esto llegara a suceder, la eficiencia del tratamiento se podría reducir considerablemente por culpa del lixiviado adherido al tubo de luz UV, pues su color oscuro taparía una gran parte de la luz. De modo que, para evitar que la eficiencia del tratamiento se vea afectada por salpicaduras del lixiviado, se recubre la luz UV con un tubo de cuarzo (transmitancia comprendida entre 80-90 %).

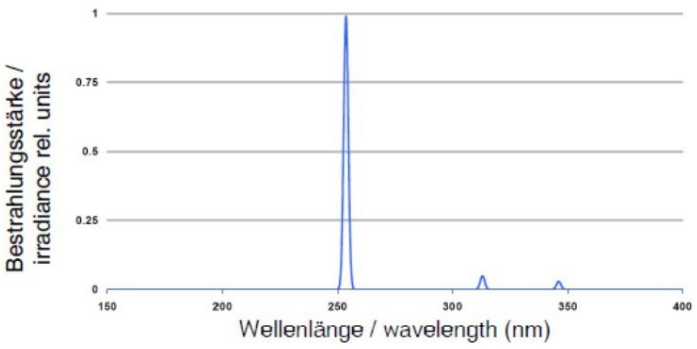


Figura 6.8: Espectro de la irradiación proporcionada por la luz ultravioleta [107].

Centrando el estudio en el diseño exterior del reactor, se utilizó vidrio borosilicato para construir su pared. Este material, es capaz de bloquear la transmitancia de la luz UV para longitudes de onda inferiores a 300 nanómetros. Esto significa que en este caso sirve, pues la luz UV estará trabajando entre 250-260 nanómetros. A modo de protección, y también para evitar que la luz UV salga del reactor, la pared del reactor se recubrió con un tubo externo de polimetilmetacrilato (PMMA).

El diámetro de la pared del reactor, del tubo externo de PMMA y de la barrera protectora de cuarzo se conocen. No sucede lo mismo con la lámpara de luz UV, de

modo que se va a considerar que tiene un diámetro de 10 mm. A priori, tampoco se conoce el espesor de la película que tendrá el lixiviado en su descenso por la pared del reactor. Sin embargo, en uno de los experimentos se utilizó un medidor científico de luz ultravioleta para medir la distancia existente entre la luz y el lixiviado. En la tesis se indica que esta distancia fue de 1.84 pulgadas (47 milímetros). En la figura 6.9, se muestran en color azul las medidas conocidas, en verde la distancia obtenida con el medidor científico y en rojo el espesor de la película de lixiviado.

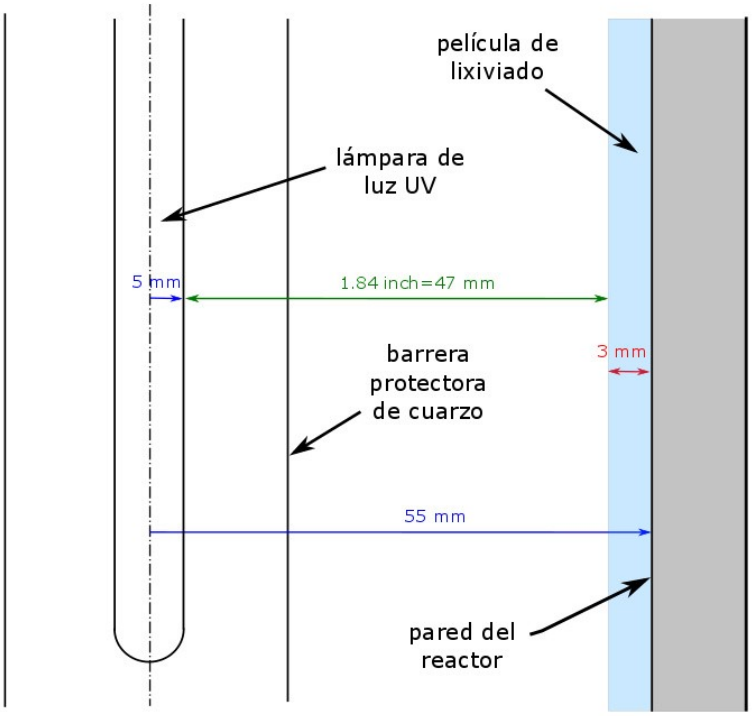


Figura 6.9: Distancias necesarias para diseñar el reactor.

Obtener la distancia existente entre la luz UV y el lixiviado, permitirá determinar el espesor de su película cuando desciende. En los reactores de película descendente, conocer el espesor de la película es fundamental, ya que permitirá calcular qué volumen de lixiviado está circulando por el reactor, desde la entrada hasta la salida. Este volumen, no será el volumen total de lixiviado que se esté tratando. Este último, estará almacenado en el depósito de lixiviado (figura 6.7) y su valor se determinará mirando los experimentos realizados en la tesis de referencia, donde se indica que se realizaron con un total de 10 L de lixiviado.

Una vez determinadas las dimensiones que va a tener el reactor fotocatalítico, para poder continuar con su diseño es preciso conocer el caudal de lixiviado que lo atraviesa. Este será constante en su recorrido por el reactor, ya que se está utilizando el modelo de flujo pistón. En la tesis se especifica que el caudal utilizado para obtener los resultados experimentales fue de 300 L/h. Para comprobar la validez de este valor aplicada al presente proyecto, se tomó como referencia un trabajo de investigación donde se estudiaba un tratamiento de aguas contaminadas utilizando luz UV [118]. En este caso, el agua circulaba a través de un canal rectangular abierto. Con las fórmulas y datos proporcionados por el trabajo de investigación, se utilizó el mismo caudal (300 L/h) para comparar la energía por superficie recibida en este y la recibida en el reactor de película descendente diseñado en el presente proyecto. Se obtuvo una energía por superficie de 87.337 mJ/cm^2 y 106.671 mJ/cm^2, respectivamente. A la vista de estos resultados, se puede afirmar que considerar un caudal de 300 L/h es una aproximación correcta. Los cálculos realizados se encuentran en la hoja de Mathcad denominada "Diseño del reactor".

Por último, en la figura 6.7, se explicó que era necesaria la utilización de una bomba para poder recircular el lixiviado. El tiempo que el sistema de tratamiento tiene que estar recirculando el lixiviado, dependerá del grado de contaminación del mismo y de la concentración final que se quiera obtener.

En el Apéndice C, se muestran las dimensiones del reactor fotocatalítico utilizado para llevar a cabo los experimentos con las muestras. Este reactor, es el que se propone como solución en el presente proyecto, para llevar a cabo el proceso de tratamiento de lixiviados procedentes de vertederos.

Capítulo 7

Estudio económico

Índice

7.1. Introducción

Antes de realizar un análisis económico del proyecto, se van a determinar las dimensiones que tendría la planta de tratamiento, así como el número de reactores necesarios para tratar el lixiviado.

Se tomará como referencia el volumen de lixiviado tratado en el vertedero de Alhendín, que es de unos 73548 m^3/año [77]. Esto significa que un total de 201504 L de lixiviado son tratados cada día. Si cada reactor puede tratar un volumen de 10 L y, teniendo en cuenta que la duración del tratamiento es de unas 100 horas aproximadamente (unos 4 días), se necesitarían un total de 100800 reactores en la planta. Para hallar este número, se ha tenido en cuenta un margen de seguridad de 20160 reactores por si hubiese problemas en alguno de ellos.

Tras conocer el número de reactores necesarios que estarán operando en la planta, se va a determinar la superficie total que estos van a ocupar. Esta se obtendrá multiplicando el área que ocupa un reactor por los 100800 reactores totales. Tras realizar los cálculos, se llega a la conclusión de que los reactores se podrían colocar en un edificio de tres plantas, teniendo cada una de estas una superficie de 25 x 25 m^2.

7.2. Análisis de la inversión del proyecto

Una vez diseñado y establecido el número de reactores fotocatalíticos necesarios para llevar a cabo el tratamiento de lixiviados, se realiza un estudio económico para determinar la viabilidad o no del proyecto. Llevar a cabo este estudio será determinante, pues se trata de un proyecto en el que la inversión inicial ha sido elevada. En caso de obtener un resultado positivo, también será necesario conocer el tiempo requerido para recuperar dicha inversión.

7.2.1. Criterios de análisis de la inversión de un proyecto

Para abordar este estudio se utilizará el VAN (Valor Actual Neto), que es uno de los tres criterios de análisis utilizados para determinar si la inversión de un proyecto resulta atractiva. Los otros dos restantes serían el Pay-Back o Plazo de Recuperación

y el TIR (Tasa Interna de Retorno) [119].

Estos criterios se basan en fórmulas que permiten analizar la rentabilidad de una inversión, ofreciendo al mismo tiempo una visión global desde un punto de vista económico. Esto permitirá decidir si sería o no rentable invertir en el proyecto.

Valor Actual Neto se define como la diferencia entre el valor que se recupera y el coste de un proyecto [119]. En otras palabras, es la suma de los valores actualizados de todos los flujos de caja esperados del proyecto, conocido el valor de la inversión inicial. Un proyecto será rentable cuando tenga un VAN positivo.

7.2.2. Datos de partida para el análisis

Para poder utilizar el criterio del VAN previamente es necesario conocer los ingresos y los costes totales. La diferencia de ambos, se define como flujo de caja y este variará cada año dependiendo de las variaciones que puedan tener tantos ingresos como costes. Sin embargo, para simplificar el análisis económico vamos a hacer una serie de suposiciones.

Por un lado, se va a considerar que los ingresos serán iguales todos los años y que tendrán un valor de 350000€, pues esta cantidad es la multa que se le impondría a la empresa si no cumpliese con los valores límite establecidos por la norma tras finalizar el tratamiento del lixiviado (referencia Pompano Beach). Es decir, esos 350000€ es la cantidad de dinero que la empresa se estaría ahorrando por utilizar los reactores fotocatalíticos diseñados en este proyecto, ya que la utilización de esta tecnología ha demostrado que es capaz de cumplir con la normativa. Por ello, considerar esta cantidad de ingresos sería una buena aproximación.

Por otro lado, por simplicidad se va a suponer que los costes totales se componen del coste total de inversión y de los costes totales anuales (de operación y mantenimiento):

- **Coste total de inversión.** Se compone de los costes en equipamiento (lámparas de luz ultravioleta, bombas de recirculación, válvulas, reactor fotocatalítico, dosis de TiO_2) y de los costes en la instalación (tuberías por las que circula

el lixiviado a tratar). El coste total de inversión será una cantidad fija que se pagará al comienzo del proyecto y cuyo valor aparece en dólares estadounidenses del año 2013 [107]. Por ello, es necesario realizar el cambio a euros del año 2013.

- **Costes totales anuales.** Se compone del coste de operación y de los costes de mantenimiento. El coste total anual es una cantidad fija que nos proporciona la referencia [107] y cuyo valor también aparece en dólares estadounidenses del año 2013. Por ello, es necesario realizar el cambio a euros del año 2013. Se van a contratar a tres empleados, cada uno de los cuales trabajará durante 8 horas al día, cobrando un salario bruto total de 21000€ al año. Luego el coste anual de operación de un trabajador será la suma del coste anual de salario bruto y el resto de costes de personal asociados, como Seguridad Social y pagas extra. El coste anual de mantenimiento se obtendrá haciendo la diferencia entre el coste total anual y el coste anual de operación.

Año 2013		
	Referencia	Proyecto
Volumen de lixiviados (MG/año)	42	19.43
Coste total de inversión ($)	2946088	1362916
Coste total anual ($)	551508	255138

Año 2013	
En el año 2013 1€=1.33$ [120]	Proyecto
Valor actual del coste total de inversión (€)	1024749
Valor actual del coste total anual (€)	191833

Utilizando la ecuación $VF = VA \cdot (1+r)^n$ donde VF es el valor futuro, VA es el valor actual, r es la tasa de descuento (en este caso r=4 %) y n el número de años (en este caso n=4), obtenemos:

Año 2017	
	Proyecto
Valor futuro del coste total de inversión (€)	1198812
Valor futuro del coste total anual (€)	224418

Tabla 7.1: Datos para realizar el estudio económico [107]

En la tabla 7.1 aparecen reflejadas las cantidades tomadas de la referencia (en dólares), así como su conversión a euros y su valor futuro en el año 2017. Es necesario recordar que el volumen de lixiviados tratados al año sería de 73548 m^3 [77]. Para poder utilizar los datos proporcionados por la referencia [107], hay que pasar este volumen a megagalones (MG).

Una vez definidos los datos para poder aplicar el criterio del VAN con la ecuación 7.1, se realiza el análisis económico (tabla 7.2), donde se puede apreciar que el coste de la inversión del proyecto es relativamente elevado debido, en gran parte, al elevado coste del equipamiento. Sin embargo, dicha tabla refleja que esta inversión se puede recuperar en un periodo de 11 años. Se ha considerado una tasa de descuento al 4 %.

$$VAN = Inversión \quad inicial + \sum_{0}^{años} \frac{(Flujo \quad de \quad caja)_{años}}{(1-r)^{años}} \tag{7.1}$$

A la vista de los resultados obtenidos en la tabla 7.2, se puede afirmar que el proyecto sería viable, pues en 11 años se recuperaría la inversión inicial. Esto significa que invertir y apostar por esta tecnología sería una una posibilidad a tener muy en cuenta. Tal y como se ha visto en el presente proyecto, la alta eficacia mostrada por la fotocatálisis heterogénea a la hora de llevar a cabo el tratamiento de efluentes con presencia de materiales refractarios, tóxicos y no biodegradables, como son los lixiviados, justifica su elevada inversión de capital.

	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Ingresos totales	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000
Coste total de inversión	1198812	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coste de operación												
Coste anual salario bruto (3 trabajadores)	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000
Regla de los dos tercios (*)	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580	41580
Coste total anual de operación	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580	104580
Coste de mantenimiento												
Coste total anual de mantenimiento	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838	119838
Coste total anual	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418
Costes totales	1423229	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418	224418
Flujo de caja	-1073229	125582	125582	125582	125582	125582	125582	125582	125582	125582	125582	125582
Valor actual	-1073229	120752	116108	111642	107348	103220	99250	95432	91762	88232	84839	81576
VAN	**26932**											

(*) La Regla de los dos tercios extrapola muy bien el amalgama de costes de personal de una empresa. Dicha regla establece que las cotizaciones a la Seguridad Social, las pagas extra y demás costes asociados a los trabajadores, equivalen aproximadamente a un 66 % del coste de su salario bruto [121].

Tabla 7.2: Resultados de la viabilidad del proyecto utilizando el criterio del VAN

Capítulo 8

Conclusiones

Índice

8.1. Conclusiones

La realización del presente proyecto tenía como objetivo demostrar la alta complejidad existente en el tratamiento de unas aguas tan tóxicas como son los lixiviados. Como se ha explicado en el proyecto, la generación de residuos por parte de la población y su posterior almacenamiento en los vertederos, se han convertido en la principal causa de la aparición de estas aguas. En los últimos años, su tratamiento se ha convertido en un problema a nivel mundial, especialmente aquellos lixiviados procedentes de vertederos antiguos. Tratarlos de una forma eficiente es fundamental pues, de lo contrario, podrían ocasionar una serie de efectos adversos en el medio ambiente: contaminación de aguas subterráneas, contaminación de aguas superficiales, contaminación de suelos e incluso podrían afectar a los seres vivos.

Para justificar la toxicidad de los lixiviados, se utilizaron muestras procedentes de dos vertederos. El primero de ellos está ubicado en Alhendín (Granada), mientras que el segundo se encuentra en Pompano Beach (Florida). Para poder dar continuidad al estudio de los lixiviados, en el proyecto se estableció que el lixiviado a tratar sería el mismo, independientemente del vertedero del que procediesen las muestras.

Tras haber realizado una caracterización de las muestras de lixiviado, se observó que tenían un alto contenido en materia orgánica biodegradable. Por ello, se llegó a la conclusión de que realizar inicialmente un pretratamiento biológico de las mismas, era la opción más eficiente. Una vez terminado el pretratamiento, se observó que la toxicidad presente en el lixiviado continuaba por encima del límite permitido. Esto iba a significar el empleo de una tecnología más avanzada para terminar de tratar el lixiviado. Por ello, tras realizar un análisis exhaustivo de las diferentes tecnologías empleadas en los últimos años para tratar lixiviados, se planteó la posibilidad de utilizar una tecnología emergente y respetuosa con el medio ambiente, como son los procesos de oxidación avanzada.

Dentro de estos, diversas investigaciones afirman que la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio parece ser una alternativa efectiva, a la vez que sostenible, pues emplea luz ultravioleta como fuente de energía para activar el mecanismo de eliminación de contaminantes. Por ello, en el proyecto se ha estudiado cómo es la eficiencia de eliminación de la fotocatálisis heterogénea a la hora de tratar el lixiviado. Los resultados han demostrado que posee una alta eficiencia, pues es capaz de

eliminar los contaminantes presentes en las muestras tras 100 horas de tratamiento. De modo que esta tecnología se puede plantear como una alternativa a la hora de tratar aguas residuales tan tóxicas como son los lixiviados.

Se plantea como solución al problema de los lixiviados, una planta de tratamiento constituida por un total de 100800 reactores, que estarían trabajando en continuo para poder tratar los 201501 litros de lixiviado que llegarían cada día a la planta. De esta forma, se estaría demostrando la alta capacidad que posee la fotocatálisis heterogénea cuando se emplea para tratar aguas tan altamente tóxicas como son los lixiviados.

Desde un punto de vista personal, la realización del presente proyecto me ha aportado una visión práctica y analítica, sirviendo como complemento a la formación recibida durante el grado. La formación de lixiviados altamente tóxicos, se ha convertido en un gran problema a escala mundial. Con la realización de este proyecto, pretendo dar a conocer esta problemática para que todo el mundo conozca los peligros relacionados con la utilización de vertederos como sistema de gestión de residuos sólidos. Por último, decir también que elaborar este proyecto me ha permitido aprender a investigar de forma precisa diversas fuentes de información, así como contrastar y redactar de un modo técnico.

8.2. Diagrama de Gantt

Se utilizará el programa Microsoft Project para mostrar el tiempo empleado en la realización de las diferentes tareas que componen el presente proyecto.

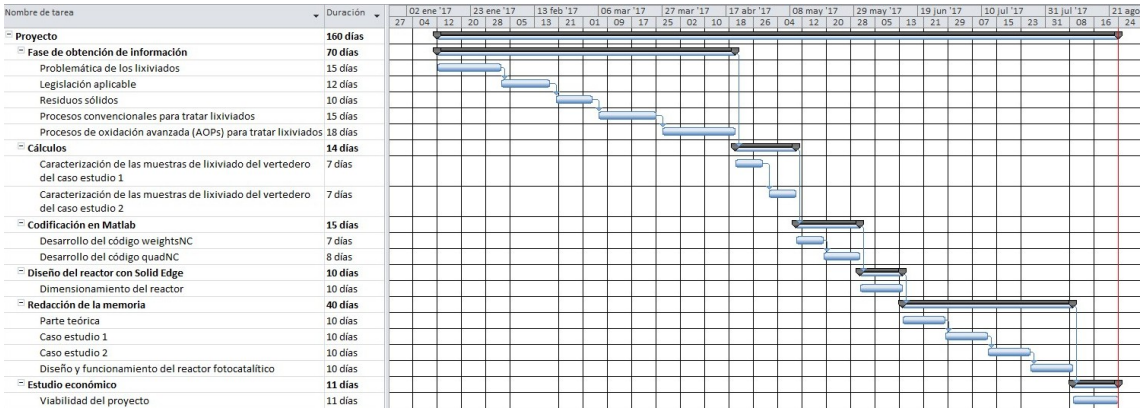


Figura 8.1: Diagrama de Gantt

Apéndice A. Fórmulas de Newton-Cotes

Fórmulas de Newton-Cotes [122]

Las fórmulas de Newton-Cotes son tipos de integración numérica que se basan en reemplazar una función complicada por un polinomio de aproximación que sea sencillo de integrar.

$$I = \int_a^b f(x) \cdot dx \simeq \int_a^b f_n(x) \cdot dx$$

donde $f_n(x)$ es un polinomio de grado n.

Se pueden encontrar formas abiertas y cerradas de las fórmulas de Newton-Cotes. La diferencia entre ambas es que en las cerradas los límites de integración son conocidos, mientras que en las abiertas estos se desconocen. Al final de este apéndice, se muestran distintas fórmulas de integración cerrada de Newton-Cotes.

A continuación, se van a explicar tres de ellas. En concreto, aquellas que se obtienen cuando el grado del polinomio de aproximación es uno (Regla del Trapecio), dos (Regla de Simpson) y tres (Segunda Regla de Simpson).

Regla del Trapecio

En esta primera regla, el polinomio de aproximación es de primer orden:

$$I = \int_a^b f(x) \cdot dx \simeq \int_a^b f_1(x) \cdot dx$$

Para obtener la regla del trapecio, primero hay que determinar cuál es la ecuación de la recta $f_1(x)$ que pasa por los puntos $(a, f(a))$ y $(b, f(b))$:

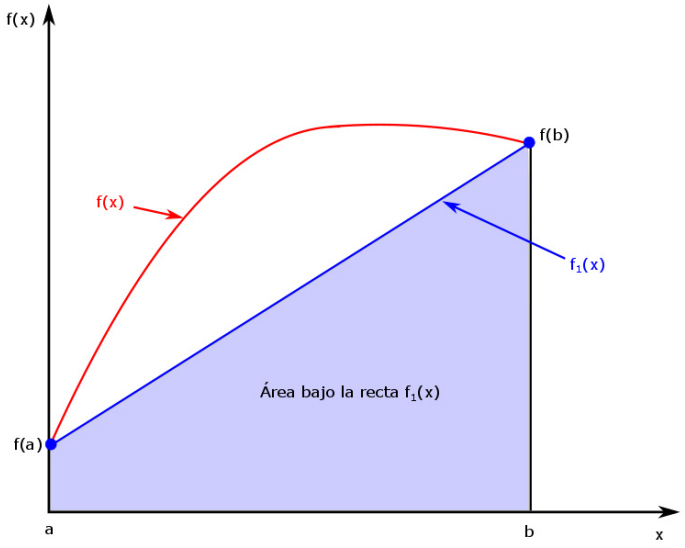


Figura 8.2: Regla del Trapecio.

$$f_1(x) = f(a) + \frac{f(b) - f(a)}{b - a} \cdot (x - a)$$

Se sabe que el área bajo esta línea recta en el intervalo considerado $[a, b]$ vendrá dada por la ecuación():

$$I = \int_a^b \left[f(a) + \frac{f(b) - f(a)}{b - a} \cdot (x - a) \right] \cdot dx$$

De modo que la integral de la ecuación anterior, constituye una aproximación de la integral de $f(x)$ en el intervalo estudiado. Si resolvemos la integral obtendremos la regla del trapecio:

$$I = (b - a) \cdot \frac{f(a) + f(b)}{2} = h \cdot \left(\frac{f(x_0) + f(x_1)}{2} \right) \tag{8.1}$$

donde $x_0 = a$, $x_1 = b$ y $h = (b - a)/n$ siendo n el número de particiones del intervalo $[a, b]$. En este caso $n = 1$.

Desde el punto de vista geométrico, la regla del trapecio se basa en aproximar el área debajo de la curva definida por $f(x)$, por medio del área bajo la recta $f_1(x)$, que une los puntos a, $f(a)$ y b, $f(b)$.

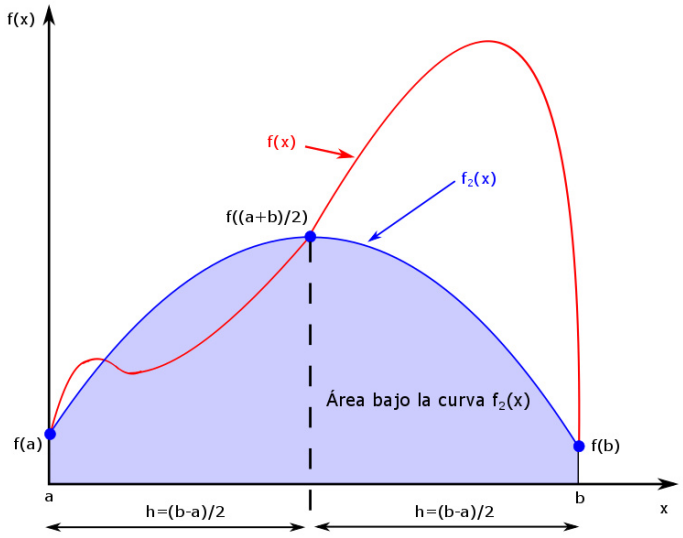


Figura 8.3: Regla de Simpson.

Regla de Simpson

Una forma de obtener una estimación más precisa de una integral es utilizar polinomios de grados superior. La regla de Simpson, por ejemplo, se obtiene cuando el polinomio utilizado para realizar la aproximación es de segundo grado:

$$I = \int_a^b f(x) \cdot dx \simeq \int_a^b f_2(x) \cdot dx$$

Esto quiere decir que se van a utilizar tres puntos, a, b y el punto medio del intervalo de integración $[a, b]$. De este modo, dicho intervalo quedará dividido en dos subintervalos de tamaño similar ($n = 2$). Una vez integrado el polinomio de segundo grado, se obtiene la regla de Simpson (), que constituye la segunda fórmula de integración cerrada de Newton-Cotes.

$$I = \frac{h}{3} \cdot [f(x_0) + 4 \cdot f(x_1) + f(x_2)] \tag{8.2}$$

donde $x_0 = a$, $x_1 = \frac{a+b}{2}$ y $x_2 = b$

Segunda Regla de Simpson

De manera similar a las reglas anteriores, es posible ajustar un polinomio de tercer grado a cuatro puntos e integrarlo:

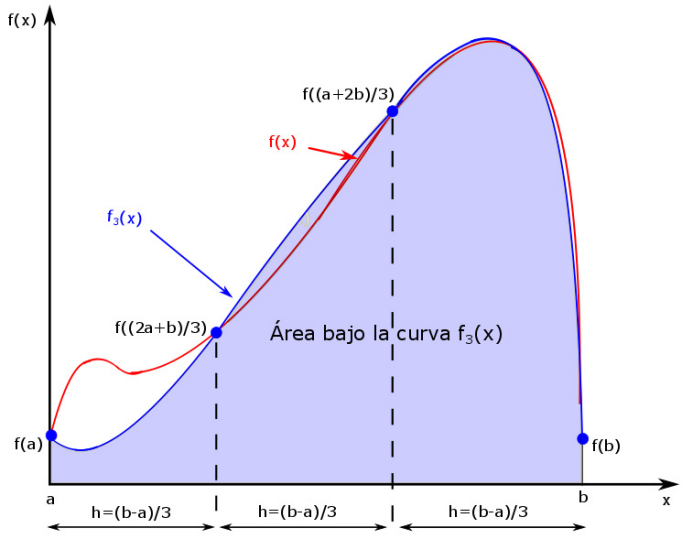


Figura 8.4: Segunda Regla de Simpson.

$$I = \int_a^b f(x) \cdot dx \simeq \int_a^b f_3(x) \cdot dx$$

Así, obtenemos la segunda regla de Simpson, que constituye la tercera fórmula de integración cerrada de Newton-Cotes:

$$I = \frac{3 \cdot h}{8} \cdot (f(x_0) + 3 \cdot f(x_1) + 3 \cdot f(x_2) + f(x_4)) \tag{8.3}$$

Fórmulas de Integración Cerrada de Newton-Cotes [123]

$$n = 1 \rightarrow \int_{x_0}^{x_1} f(x) \cdot dx = \frac{h}{2} \cdot (f(x_0) + f(x_1)) \quad \textbf{Regla del Trapecio}$$

$$n = 2 \rightarrow \int_{x_0}^{x_2} f(x) \cdot dx = \frac{h}{3} \cdot ((f(x_0) + f(x_2)) + 4 \cdot (f(x_1))) \quad \textbf{Regla de Simpson}$$

$$n = 3 \rightarrow \int_{x_0}^{x_3} f(x) \cdot dx = \frac{3 \cdot h}{8} \cdot ((f(x_0) + f(x_3)) + 3 \cdot (f(x_1) + f(x_2))) \quad \textbf{Segunda Regla de Simpson}$$

$$n = 4 \rightarrow \int_{x_0}^{x_4} f(x) \cdot dx = \frac{2 \cdot h}{45} \cdot (7 \cdot (f(x_0) + f(x_4)) + 32 \cdot (f(x_1) + f(x_3)) + 12 \cdot f(x_2))$$

$$n = 5 \rightarrow \int_{x_0}^{x_5} f(x) \cdot dx = \frac{5 \cdot h}{288} \cdot (19 \cdot (f(x_0) + f(x_5)) + 75 \cdot (f(x_1) + f(x_4)) + 50 \cdot (f(x_2) + f(x_3)))$$

$$n = 6 \rightarrow \int_{x_0}^{x_6} f(x) \cdot dx = \frac{h}{140} \cdot (41 \cdot (f(x_0) + f(x_6)) + 216 \cdot (f(x_1) + f(x_5)) + 27 \cdot (f(x_2) + f(x_4)) + 272 \cdot f(x_3))$$

$$n = 7 \rightarrow \int_{x_0}^{x_7} f(x) \cdot dx = \frac{7 \cdot h}{17280} \cdot (751 \cdot (f(x_0) + f(x_7)) + 3577 \cdot (f(x_1) + f(x_6)) + 1323 \cdot (f(x_2) + f(x_5)) + 2989 \cdot (f(x_3) + f(x_4)))$$

$$n = 8 \rightarrow \int_{x_0}^{x_8} f(x) \cdot dx = \frac{4 \cdot h}{14175} \cdot (989 \cdot (f(x_0) + f(x_8)) + 5888 \cdot (f(x_1) + f(x_7)) - 928 \cdot (f(x_2) + f(x_6)) + 10496 \cdot (f(x_3) + f(x_5)))$$

$$n = 9 \rightarrow \int_{x_0}^{x_9} f(x) \cdot dx = \frac{9 \cdot h}{89600} \cdot (2857 \cdot (f(x_0) + f(x_9)) + 15741 \cdot (f(x_1) + f(x_8)) + 1080 \cdot (f(x_2) + f(x_7)) + 19344 \cdot (f(x_3) + f(x_6)) + 5778 \cdot (f(x_4) + f(x_5)))$$

$$n = 10 \rightarrow \int_{x_0}^{x_{10}} f(x) \cdot dx = \frac{5 \cdot h}{299376} \cdot (16067 \cdot (f(x_0) + f(x_{10})) + 106300 \cdot (f(x_1) + f(x_9)) - 48525 \cdot (f(x_2) + f(x_8)) + 272400 \cdot (f(x_3) + f(x_7)) +$$
$$-260550 \cdot (f(x_4) + f(x_6)) + 427368 \cdot f(x_5))$$

Estas fórmulas se encuentran en función del parámetro h que, a su vez, depende del valor de n, pues $h = (b - a)/n$. Recordemos que n indicaba el número de particiones del intervalo considerado. En los pesos contenidos en los vectores columna de la función weightsNC, ya se han tenido en cuenta estas particiones. Esto quiere decir que los pesos mostrados en dicha función, son los resultantes tras sustituir el valor de n en cada una de las diez fórmulas.

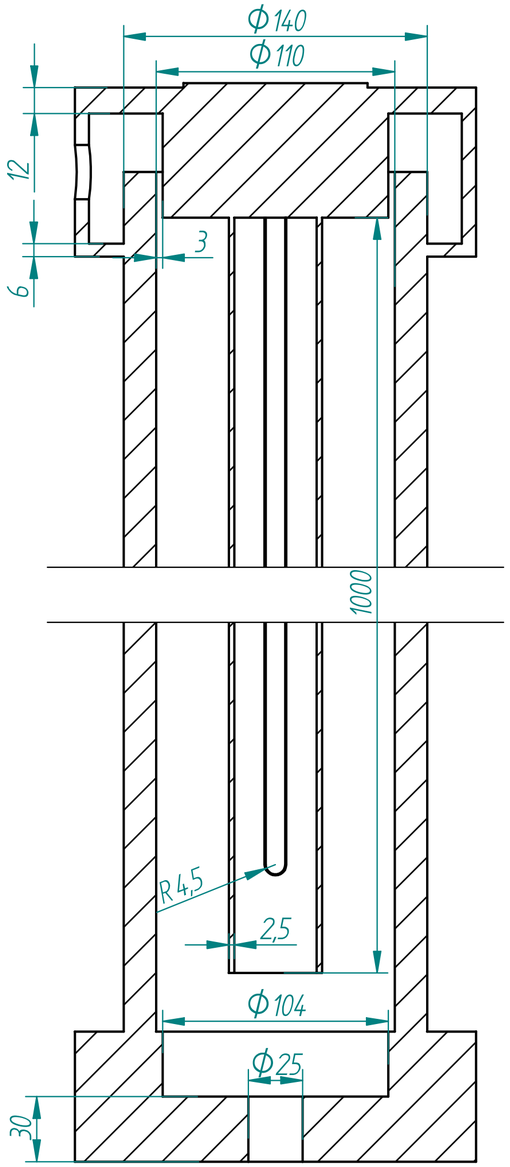
Apéndice B. Código de Matlab

```
function p = weightsNC(m)

%Esta función proporciona los pesos de las distintas fórmulas de integración cerrada de Newton-Cotes.

%El parámetro m es un número entero comprendido entre 2 y 11. Este parámetro, está indicando el número de nodos de la regla empleada, así como el orden de la misma.

%Por otro lado, p es un vector columna que contiene los pesos correspondientes a las distintas fórmulas de integración cerrada de Newton-Cotes.

%De modo que, la finalidad de esta función es complementar a la función quadNC a la hora de obtener un valor preciso del área bajo la curva de una función en el intervalo considerado.

%Como se puede observar en el código, los pesos varían dependiendo del orden de la regla utilizada. Cuanto mayor sea el orden de la regla, mayor precisión se obtendrá al hacer los cálculos.

if m==2
  p=[1 1]'/2;
elseif m==3
  p=[1 4 1]'/6;
elseif m==4
  p=[1 3 3 1]'/8;
elseif m==5
  p=[7 32 12 32 7]'/90;
elseif m==6
  p=[19 75 50 50 75 19]'/288;
elseif m==7
  p=[41 216 27 272 27 216 41]'/840;
elseif m==8
  p=[751 3577 1323 2989 2989 1323 3577 751]'/17280;
```

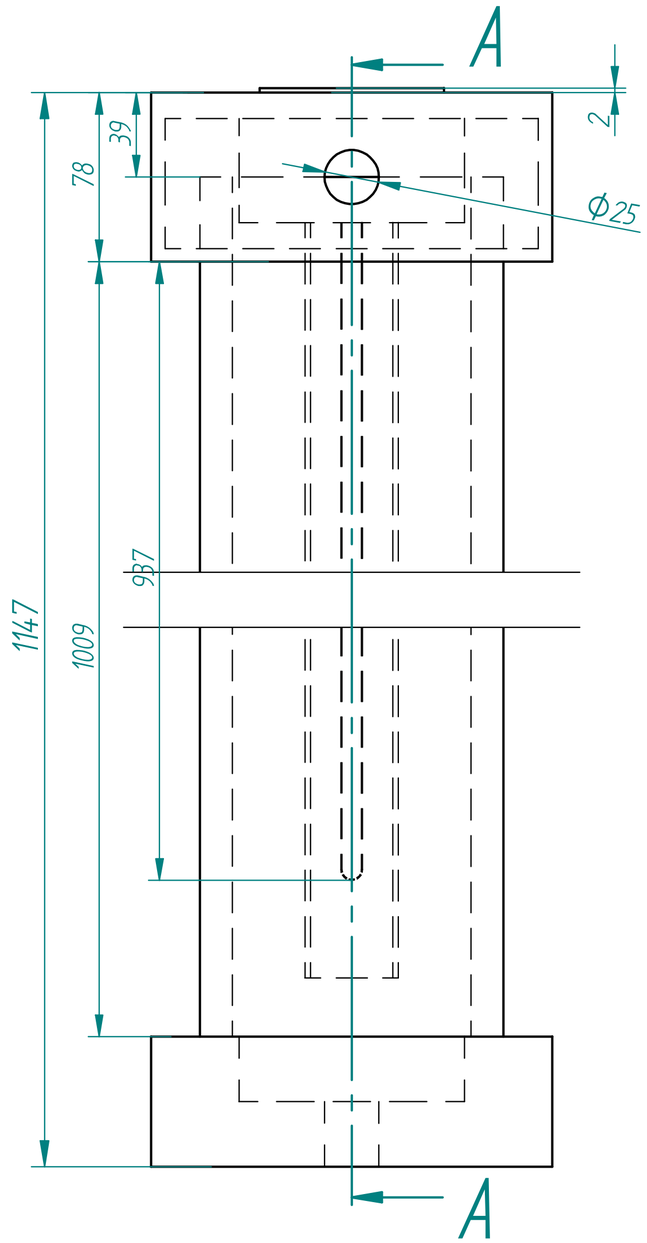
```
elseif m==9
  p=[989 5888 -928 10496 -4540 10496 -928 5888 989]'/28350;
elseif m==10
  p=[2857 15741 1080 19344 5778 5778 19344 1080 15741 2857]'/89600;
else
  p=[16067 106300 -48525 272400 -260550 427368 -260550 272400 -48525
 106300 16067]'/598752;
end;
```

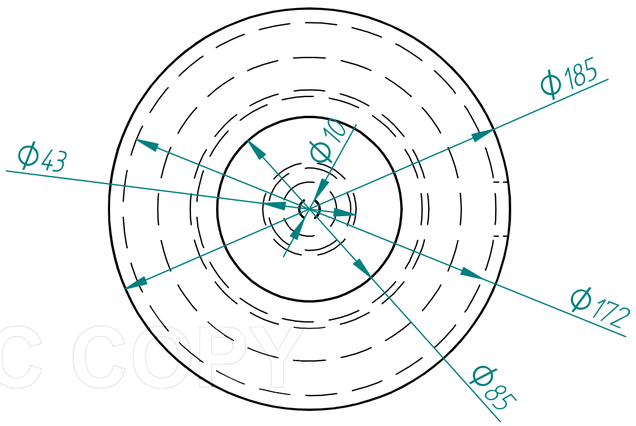
```
function I = quadNC(F,a,b,m)

%Esta función calcula la cuadratura de f(x) en el intervalo [a,b]
 utilizando una regla de Newton-Cotes de orden m.

%El parámetro m indica el orden de la regla de Newton-Cotes empleada
 .Como se puede observar en el código, la función weightsNC se
 utiliza como una subrutina para obtener los pesos necesarios para
 hallar la cuadratura buscada (I).

if ischar(F) & exist(F)~=2
 F = inline(F);
elseif isa(F,'sym')
 F = inline(char(F));
end

 x=a:abs(a-b)/(m-1):b;

 I=(b-a)*(feval(F,x)*weightsNC(m));
```

Apéndice C. Plano del reactor fotocatalítico

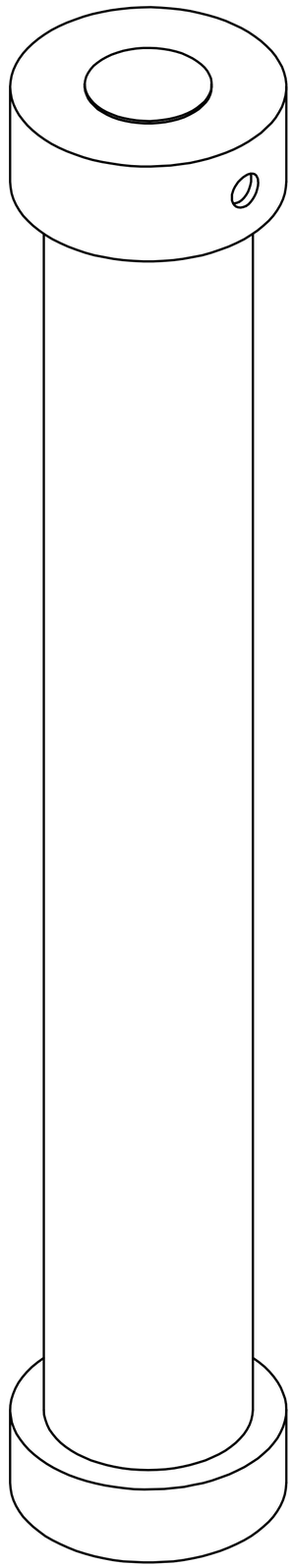


CORTE A-A





1:2



Universidad Carlos III de Madrid	Título: Reactor fotocatalítico	
Creado por: Víctor Florindo Moncada	Tipo de plano: Alzado y planta	Nº página: 1/1

Bibliografía

[1] J. P. Piñeiro, "Vertederos controlados. problemática de los lixiviados,"

[2] M. Nader Lutfi Al Mefleh, *Investigación relativa a la minimización de lixiviados en vertederos y su depuración.* PhD thesis, Caminos, 2003.

[3] G. Tchobanoglous *et al.*, *Gestión integral de residuos sólidos: volumen 1.* 1994.

[4] E. Chian and F. Dewalle, "Sanitary landfill leachates and their treatment," *Journal of the environmental engineering division-asce*, vol. 102, no. 2, pp. 411–431, 1976.

[5] S. Baig, I. Coulomb, P. Courant, and P. Liechti, "Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and satrod case studies," 1999.

[6] J. Harmsen, "Identification of organic compounds in leachate from a waste tip," *Water Research*, vol. 17, no. 6, pp. 699–705, 1983.

[7] S. Renou, J. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, and P. Moulin, "Landfill leachate treatment: review and opportunity," *Journal of hazardous materials*, vol. 150, no. 3, pp. 468–493, 2008.

[8] J. L. Bueno *et al.*, *CONTAMINACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL: Degradación del suelo y tratamiento de residuos.* No. 628.4 C759c, Oviedo, ES: Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología, 1997.

[9] T. H. Christensen, P. Kjeldsen, P. L. Bjerg, D. L. Jensen, J. B. Christensen, A. Baun, H.-J. Albrechtsen, and G. Heron, "Biogeochemistry of landfill leachate plumes," *Applied geochemistry*, vol. 16, no. 7, pp. 659–718, 2001.

[10] J. Deulofeu, *Tratamientos de aguas.* Stenco, 2000.

[11] T. H. Christensen and X. Z. Lun, "A method for determination of cadmium species in solid waste leachates," *Water research*, vol. 23, no. 1, pp. 73–80, 1989.

[12] C. Ludwig, S. Hellweg, and S. Stucki, *Municipal solid waste management: strategies and technologies for sustainable solutions.* Springer Science & Business Media, 2012.

[13] P. Kjeldsen, M. A. Barlaz, A. P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, and T. H. Christensen, "Present and long-term composition of msw landfill leachate: a review," *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 32, no. 4, pp. 297–336, 2002.

[14] M. . Eddy, F. L. Burton, H. D. Stensel, and G. Tchobanoglous, *Wastewater engineering: treatment and reuse.* McGraw Hill, 2003.

[15] V. Gounaris, P. R. Anderson, and T. M. Holsen, "Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate," *Environmental Science & Technology*, vol. 27, no. 7, pp. 1381–1387, 1993.

[16] D. Trebouet, J. Schlumpf, P. Jaouen, and F. Quemeneur, "Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes," *Water Research*, vol. 35, no. 12, pp. 2935–2942, 2001.

[17] G. Jonker and J. Harmsen, *Engineering for sustainability: A practical guide for sustainable design.* Elsevier, 2012.

[18] W.-Y. Ahn, M.-S. Kang, S.-K. Yim, and K.-H. Choi, "Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process," *Desalination*, vol. 149, no. 1, pp. 109–114, 2002.

[19] F. Çeçen and Ö. Aktaş, "Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater," *Environmental Engineering Science*, vol. 21, no. 3, pp. 303–312, 2004.

[20] D. R. Reinhart and A. Basel Al-Yousfi, "The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics," *Waste Management & Research*, vol. 14, no. 4, pp. 337–346, 1996.

[21] D. O'keefe and D. Chynoweth, "Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells," *Bioresource Technology*, vol. 72, no. 1, pp. 55–66, 2000.

[22] S. Ledakowicz and K. Kaczorek, "Laboratory simulation of anaerobic digestion of municipal solid waste," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 39, no. 4, pp. 859–871, 2004.

[23] I. Šan and T. T. Onay, "Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 87, no. 1, pp. 259–271, 2001.

[24] J. Lema, R. Mendez, and R. Blazquez, "Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 40, no. 3-4, pp. 223–250, 1988.

[25] J. Dollerer and P. Wilderer, "Biological treatment of leachates from hazardous waste landfills using sbbr technology," *Water Science and Technology*, vol. 34, no. 7-8, pp. 437–444, 1996.

[26] K. Knox, "Leachate treatment with nitrification of ammonia," *Water Research*, vol. 19, no. 7, pp. 895–904, 1985.

[27] D. Pokhrel and T. Viraraghavan, "Leachate generation and treatment- a review," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 13, no. 3, pp. 223–232, 2004.

[28] J. Berrueta and L. Castrillón, "Anaerobic treatment of leachates in uasb reactors," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 54, no. 1, pp. 33–37, 1992.

[29] A. I. Zouboulis, W. Jun, and I. A. Katsoyiannis, "Removal of humic acids by flotation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 231, no. 1, pp. 181–193, 2003.

[30] A. Tatsi, A. Zouboulis, K. Matis, and P. Samaras, "Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates," *Chemosphere*, vol. 53, no. 7, pp. 737–744, 2003.

[31] A. Silva, M. Dezotti, and G. Sant'Anna, "Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate," *Chemosphere*, vol. 55, no. 2, pp. 207–214, 2004.

[32] F. Çeçen and O. Aktas, "Effect of pac addition in combined treatment of landfill leachate and domestic wastewater in semi-continuously fed batch and continuous-flow reactors," *Water Sa*, vol. 27, no. 2, pp. 177–188, 2001.

[33] C. Huang, C. Dong, and Z. Tang, "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment," *Waste management*, vol. 13, no. 5-7, pp. 361–377, 1993.

[34] F. Wang, D. W. Smith, and M. G. El-Din, "Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment–a review," *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 2, no. 6, pp. 413–427, 2003.

[35] A. Lopez, M. Pagano, A. Volpe, and A. C. Di Pinto, "Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate," *Chemosphere*, vol. 54, no. 7, pp. 1005–1010, 2004.

[36] S. Marttinen, R. Kettunen, K. Sormunen, R. Soimasuo, and J. Rintala, "Screening of physical–chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 851–858, 2002.

[37] D. Trebouet, J. Schlumpf, P. Jaouen, J. Maleriat, and F. Quemeneur, "Effect of operating conditions on the nanofiltration of landfill leachates: pilot-scale studies," *Environmental technology*, vol. 20, no. 6, pp. 587–596, 1999.

[38] M. Hassan, Y. Zhao, and B. Xie, "Employing tio 2 photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development," *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, pp. 264–275, 2016.

[39] M. Ray, J. P. Chen, L. K. Wang, and S. O. Pehkonen, "Advanced oxidation processes," *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, pp. 463–481, 2006.

[40] A. Vogelpohl, *Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III: Selected Proceedings of the 3rd International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Held in Goslar, Germany, 18-22 May 2003*. International Water Assn, 2003.

[41] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing, 2004.

[42] L. K. Wang, Y.-T. Hung, H. H. Lo, and C. Yapijakis, *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. CRC Press, 2004.

[43] R. Rice, "Ozone reference guide," *Electric Power Research Institute, St. Louis, MO*, vol. 78, 1996.

[44] S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, and M. Kavanaugh, "Advanced oxidation processes," *National water Research Institute, URL*, 2008.

[45] W. Kuo, "Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent," *Water Research*, vol. 26, no. 7, pp. 881–886, 1992.

[46] S. Pfister, A. Ohse, and J. Winter, "Weitergehende mischwasserbehandlung durch fentons reagenz," *Korrespondenz Abwasser*, vol. 44, pp. 67–79, 1997.

[47] J. Bae, K. Cho, S. Lee, B. Bum, and B. Yoon, "Effects of leachate recycle and anaerobic digester sludge recycle on the methane production from solid wastes," *Water Science and Technology*, vol. 38, no. 2, pp. 159–168, 1998.

[48] J. Surmacz-Gorska, "Degradation of organic compounds in municipal landfill leachate," *Publishers of Environmental Engineering Committee of Polish Academy of Sciences, Lublin ISBN*, 2001.

[49] Y. Deng, "Physical and oxidative removal of organics during fenton treatment of mature municipal landfill leachate," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1, pp. 334–340, 2007.

[50] R. Munter, "Advanced oxidation processes–current status and prospects," *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, 2001.

[51] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014.

[52] J. Alvarez-Corena, "Heterogeneous photocatalysis for the treatment of contaminants of emerging concern in water," 2015.

[53] Y. Ohama and D. Van Gemert, *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM technical committee 194-TDP*, vol. 5. Springer Science & Business Media, 2011.

[54] S.-Y. Lee and S.-J. Park, "Tio 2 photocatalyst for water treatment applications," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 6, pp. 1761–1769, 2013.

[55] M. F. Mutzhas, E. Hölzle, C. Hofmann, and G. Plewig, "A new apparatus with high radiation energy between 320–460 nm: physical description and dermatological applications," *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 76, no. 1, pp. 42–47, 1981.

[56] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. M. Coronado, "Development of alternative photocatalysts to tio 2: challenges and opportunities," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 12, pp. 1231–1257, 2009.

[57] E. Handbook, "Advanced photochemical oxidation processes," *Office of Research and Development Washington, DC*, 1998.

[58] J. P. S. Valente, P. M. Padilha, and A. O. Florentino, "Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto tio 2," *Chemosphere*, vol. 64, no. 7, pp. 1128–1133, 2006.

[59] H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, and G. Burri, "Photoluminescence in tio2 anatase single crystals," *Solid State Communications*, vol. 87, no. 9, pp. 847–850, 1993.

[60] Y. Nosaka, Y. Yamashita, and H. Fukuyama, "Application of chemiluminescent probe to monitoring superoxide radicals and hydrogen peroxide in tio2 photocatalysis," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 30, pp. 5822–5827, 1997.

[61] M. A. Henderson, "A surface science perspective on photocatalysis," *Surface Science Reports*, vol. 66, no. 6, pp. 185–297, 2011.

[62] M. N. Chong, S. Lei, B. Jin, C. Saint, and C. W. Chow, "Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst," *Separation and Purification Technology*, vol. 67, no. 3, pp. 355–363, 2009.

[63] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends," *Catalysis Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009.

[64] K. Porkodi and S. D. Arokiamary, "Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: a photocatalyst," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 6, pp. 495–503, 2007.

[65] C. Europea, "Decisión de la comisión de 18 de diciembre de 2014 por la que se modifica la decisión 2000/532/ce, sobre la lista de residuos, de conformidad con la directiva 2008/98/ce del parlamento europeo y del consejo," *Diario Oficial de la Unión Europea*, 2014.

[66] C. de la unión europea, "Directiva 1999/31/ce del consejo de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos," *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 1999.

[67] C. de la unión europea and P. Europeo, "Directiva 2000/60/ce del parlamento europeo y del consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas," *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 2000.

[68] G. de España, "Real decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el real decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el reglamento del dominio público hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar, i, iv, v, vi y viii de la ley 29/1985, de 2 de agosto, de aguas," *BOE núm. 135*, 2003.

[69] G. de España, "Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación," *BOE núm. 157*, 2002.

[70] Eurostat, "Wasted generated and treated in europe (data 2000-2015)," *European Communities*, 2017.

[71] P. A. de España, "Informe basado en indicadores," *Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente*, 2015.

[72] G. de España, "Real decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depóstio en vertedero," *BOE núm. 25*, 2001.

[73] A. Chofqi, A. Younsi, E. K. Lhadi, J. Mania, J. Mudry, and A. Veron, "Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (el jadida, morocco)," *Journal of African earth sciences*, vol. 39, no. 3, pp. 509–516, 2004.

[74] G. F. Lee and A. Jones-Lee, "Groundwater pollution by municipal landfills: Leachate composition, detection and water quality significance," in *Proc. Sardinia*, vol. 93, pp. 1093–1103, 1993.

[75] T. Assmuth and T. Strandberg, "Ground water contamination at finnish landfills," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 69, no. 1-2, pp. 179–199, 1993.

[76] A. Hernandez, M. J. Adarve, A. Gil, and J. Pastor, "Soil salivation from landfill leachates: effects on the macronutrient content and plant growth of four grassland species," *Chemosphere*, vol. 38, no. 7, pp. 1693–1711, 1999.

[77] A. Gálvez Pérez, "Aplicabilidad de procesos de coagulación-floculación y de sistema de biopelícula en el tratamiento de lixiviados de vertederos de residuos urbanos," 2008.

[78] M. El-Fadel, E. Bou-Zeid, W. Chahine, and B. Alayli, "Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content," *Waste management*, vol. 22, no. 3, pp. 269–282, 2002.

[79] A. Awwa, "Wpcf.(1989)," *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington.*

[80] M. Radojevic and V. Bashkin, "Biochemical oxygen demand (bod)," *Practical Environmental Analysis*, pp. 196–204, 1999.

[81] I. M.-C. Lo, "Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills," *Environment International*, vol. 22, no. 4, pp. 433–442, 1996.

[82] E. Diamadopoulos, "Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate," *Water Research*, vol. 28, no. 12, pp. 2439–2445, 1994.

[83] J. B. Christensen, D. L. Jensen, C. Grøn, Z. Filip, and T. H. Christensen, "Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater," *Water research*, vol. 32, no. 1, pp. 125–135, 1998.

[84] X. Li, Q. Zhao, and X. Hao, "Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation," *Waste management*, vol. 19, no. 6, pp. 409–415, 1999.

[85] S. H. Lin and C. C. Chang, "Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method," *Water Research*, vol. 34, no. 17, pp. 4243–4249, 2000.

[86] K. Kylefors, "Evaluation of leachate composition by multivariate data analysis (mvda)," *Journal of environmental management*, vol. 68, no. 4, pp. 367–376, 2003.

[87] H.-j. Fan, H.-Y. Shu, H.-S. Yang, and W.-C. Chen, "Characteristics of landfill leachates in central taiwan," *Science of the total environment*, vol. 361, no. 1, pp. 25–37, 2006.

[88] E. A. McBean, F. A. Rovers, and G. J. Farquahar, *Solid waste landfill; engineering and design*. Prentice Hall, 1995.

[89] G. Baumgarten and C. Seyfried, "Experiences and new developments in biological pretreatment and physical posttreatment of landfill leachate," *Water Science and Technology*, vol. 34, no. 7-8, pp. 445–453, 1996.

[90] P.-j. He, J.-f. Xue, L.-m. Shao, G.-j. Li, and D.-J. Lee, "Dissolved organic matter (dom) in recycled leachate of bioreactor landfill," *Water Research*, vol. 40, no. 7, pp. 1465–1473, 2006.

[91] H.-C. Yoo, S.-H. Cho, and S.-O. Ko, "Modification of coagulation and fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 36, no. 1, pp. 39–48, 2001.

[92] M. Á. Gómez Nieto and E. Hontoria García, *Técnicas analíticas en el control de la ingeniería ambiental*. Universidad de Granada, 2003.

[93] F. Kargi and M. Y. Pamukoglu, "Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation," *Enzyme and microbial technology*, vol. 33, no. 5, pp. 588–595, 2003.

[94] F. Çeçen and G. Gürsoy, "Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 2, no. 5, pp. 436–442, 2000.

[95] J. Gálvez, *Eliminación de la Materia Orgánica y del Nitrógeno en el Agua Residual Urbana Mediante Lechos Inundados*. PhD thesis, Tesis doctoral, Uni-

versidad de Granada. Instituto del Agua. Dpto. de Ingeniería Civil–Dpto. de Microbiología. Granada, España, 2001.

[96] J. Gálvez, M. Gómez, E. Hontoria, and J. González-López, "Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor," *Journal of hazardous materials*, vol. 101, no. 2, pp. 219–229, 2003.

[97] M. Gladchenko and S. Kalyuzhnyi, "Development of the energy efficient technology for treatment of the landfill leachates," *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, vol. 6, no. 1, pp. 107–119, 2003.

[98] F. Osorio, "Optimización de lechos inundados con soporte de residuos reciclados," 1998.

[99] S. L. Percival, J. T. Walker, and P. R. Hunter, *Microbiological aspects of biofilms and drinking water*. CRC Press, 2000.

[100] B. Moreno, M. Gomez, A. Ramos, J. Gonzalez-Lopez, and E. Hontoria, "Influence of inocula over start up of a denitrifying submerged filter applied to nitrate contaminated groundwater treatment," *Journal of hazardous materials*, vol. 127, no. 1, pp. 180–186, 2005.

[101] W. G. Characklis and K. C. Marshall, "Biofilms," 1990.

[102] R. Canziani and L. Bonomo, "Biological denitrification of a textile effluent in a dynamic sand filter," *Water science and technology*, vol. 38, no. 1, pp. 123–132, 1998.

[103] C. Harendranath, K. Anuja, A. Singh, A. Gunaseelan, K. Satish, and K. Lala, "Immobilization in fixed film reactors: an ultrastructural approach," *Water Science and Technology*, vol. 33, no. 8, pp. 7–15, 1996.

[104] G. Hamburg, "Tratamiento biológico de aguas. CE 701 Proceso de Biopelícula." "`http://www.gunt.de/es/productos/ingenieria-de-procesos/tratamiento-de-aguas/tratamiento-de-aguas-biologico/proceso-de-biopelicula/083.70100/ce701/glct-1:pa-150:ca-254:pr-72`", 2017.

[105] D. R. Reinhart, "A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills: a us experience," *Waste Management & Research*, vol. 11, no. 3, pp. 257–268, 1993.

[106] B. Wichitsathian, S. Sindhuja, C. Visvanathan, and K. Ahn, "Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 39, no. 9, pp. 2391–2404, 2004.

[107] F. Youngman, *Optimization of TiO 2 photocatalyst in an advanced oxidation process for the treatment of landfill leachate.* Florida Atlantic University, 2013.

[108] A. Al-Yaqout and M. Hamoda, "Evaluation of landfill leachate in arid climate—a case study," *Environment international*, vol. 29, no. 5, pp. 593–600, 2003.

[109] Y. GUNES, "Removal of cod from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (aop) based on h2o2," 2008.

[110] J. Naumczyk, I. Prokurat, and P. Marcinowski, "Landfill leachates treatment by/uv,/, modified fenton, and modified photo-fenton methods," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.

[111] S. P. Cho, S. C. Hong, and S.-I. Hong, "Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter," *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, no. 3, pp. 245–253, 2004.

[112] R. Poblete, L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, M. I. Maldonado, S. Malato, E. Otal, L. F. Vilches, and C. Fernández-Pereira, "Solar photocatalytic treatment of landfill leachate using a solid mineral by-product as a catalyst," *Chemosphere*, vol. 88, no. 9, pp. 1090–1096, 2012.

[113] R. Chemlal, N. Abdi, N. Drouiche, H. Lounici, A. Pauss, and N. Mameri, "Rehabilitation of oued smar landfill into a recreation park: Treatment of the contaminated waters," *Ecological engineering*, vol. 51, pp. 244–248, 2013.

[114] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review," *Water research*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.

[115] D. Meeroff and A. McBarnette, "Energized processes for onsite treatment of leachate," *Gainesville, FL*, 2011.

[116] A. K. Coker, *Modeling of chemical kinetics and reactor design*, vol. 1. Gulf Professional Publishing, 2001.

[117] G. Hamburg, "Tratamiento físico-químico de aguas. CE 584 Oxidación Avanzada." "http://www.gunt.de/index.php?option=com_gunt&task=gunt.list.category&lang=es&category_id=256&product_id=60", 2017.

[118] H. Mamane, A. Colorni, I. Bar, I. Ori, and N. Mozes, "The use of an open channel, low pressure uv reactor for water treatment in low head recirculating aquaculture systems (lh-ras)," *Aquacultural engineering*, vol. 42, no. 3, pp. 103–111, 2010.

[119] D. de Ingeniería Civil. Universidad de Granada, "Organización y Gestión de Proyectos y Obras. Evaluación Económica de Proyectos de Ingeniería." "http://www.gmmontes.es/wp-content/uploads/2013/06/Clase_Practicas_OGPO.pdf", 2009.

[120] Investing, "Historical data EUR/USD." "https://es.investing.com/currencies/eur-usd-historical-data", 2013.

[121] BBVA, "Cómo se calculan todos los costes de personal." "http://www.bbvacontuempresa.es/a/se-calculan-todos-los-costes-personal", 2012.

[122] G. de Investigaciones Estudios Desarrollos y Aplicaciones en Ingeniería y Educación, "Métodos de Integración Numérica.." "http://www.frsn.utn.edu.ar/GIE/AN/IN/Formulas_Newton_Cotes.html", 2006.

[123] D. de Métodos Matemáticos y de Representación E.T.S. de Ingenieros de Caminos. Universidad da Coruña, "Integración y Derivación Numérica. Fórmulas de Integración de Newton." "http://caminos.udc.es/info/asignaturas/301/images/Imagenes_complementarios/Cuadraturas_Ejemplo.pdf", 2017.